

# LIGNIININ RAKENNE JA KEMIALLINEN MUOKKAUS

Pro Gradu -tutkielma

Teemu Myllymäki

Helsingin yliopisto

Kemian laitos

Orgaanisen kemian laboratorio

1.4.2014

Tiedekunta / Osasto Fakultet / Sektion – Faculty <b>Matemaattis-luonnontieteellinen</b>		Laitos / Institution – Department <b>Kemian laitos</b>	
Tekijä / Författare – Author <b>Teemu Myllymäki</b>			
Työn nimi / Arbetets titel – Title <b>Ligniinin rakenne ja kemiallinen muokkaus</b>			
Oppiaine / Läroämne – Subject <b>Orgaaninen kemia</b>			
Työn laji / Arbetets art – Level <b>Pro Gradu</b>		Aika / Datum – Month and year <b>Maaliskuu 2014</b>	Sivumäärä / Sidoantal – Number of pages <b>90</b>
Tiivistelmä / Referat – Abstract			
<p>Tarve ympäristöystävällisille materiaaleille, jotka eivät kuluta fossiilisia polttoaineita, on maailmanlaajuinen ja yksi vastaus tarpeeseen voisivat olla uudet materiaalit ligniinistä. Selluloosan ja hemiselluloosan ohella ligniini on yksi kasvien kolmesta pääkomponentista. Ligniiniä on tutkittu jo pitkään, sillä sellunvalmistuksen yksi tärkeä vaihe on poistaa puun ligniini selluloosan joukosta. Koska ligniinin tutkimus on keskittynyt lähinnä sen tehokkaaseen pilkkomiseen eikä uusien materiaalien valmistamiseen, ei markkinoilla ole muita ligniinipohjaisia tuotteita kuin vanilliinia ja DMSO:a.</p> <p>Tässä tutkielmassa esitellään ligniinin kemiallista muokkausta. Pääpaino on menetelmissä, joita voitaisiin käyttää uusien materiaalien valmistamiseen ligniinistä. Ligniinille on tehty paljon hapetuksia ja pelkistyksiä homo- ja heterogeenisissä olosuhteissa, termokemiallista muokkausta, hydroksyyliyhymien derivatisointia ja fraktiointia.</p> <p>Tutkielman kokeellinen osio koostuu ligniinin fraktioinnista orgaanisilla liuotinseoksilla ja ligniinin otsonoinnista. Tolueeni-metanoliseoksella uuttaminen jakoi ligniinin korkean ja matalan moolimassan fraktioihin. Liuennut, matalan molekyylimassan fraktion lasisiirtymälämpötila oli matalampi ja se sisälsi enemmän fenolisia p-hydroksyyliyhymiä kuin sakkana pysynyt, korkean molekyylimassan fraktio.</p> <p>Otsonointi poisti ligniinin hajun jo lyhyellä 15 min käsittelyllä emäksen läsnä ollessa. Pidempi käsittely otsonilla pilkkoi ligniinin pienen molekyylimassan fraktiota entisestään ja lisäsi ligniinin liukoisuutta, jolloin hapolla saatiin eristettyä vain korkeimman molekyylimassan fraktio.</p>			
Avainsanat / Nyckelord – Keywords <b>Ligniini, biomassa, materiaalikemia, liuotinfraktiointi, fraktiointi, otsoni, otsonointi, <sup>31</sup>P-NMR</b>			
Säilytyspaikka / Förvaringställe – Where deposited <b>Kumpulan tiedekirjasto, orgaanisen kemian laboratorio, E-thesis palvelu</b>			
Muita tietoja / Övriga uppgifter – Additional information			

## LYHENTEET

CDCI <sub>3</sub>	Deuterokloroformi (engl. Deuterated chloroform)
CEL	Sellulolyyttinen entsyymiligniini (engl. Cellulolytic enzyme lignin)
DMSO	Dimetyylisulfoksifi (engl. Dimethylsulphoxide)
DSC	Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri (engl. Differential scanning calorimetry)
ECF	Kloorikaasuton valkaisu (engl. Elemental chlorine free)
GC	Kaasukromatografi (engl. Gas chromatograph)
e-HNDI	endo-N-hydroksi-5-norborneeni-2,3-dikarboksimidi (engl. endo-N-hydroxy-5-norbornene-2,3-dicarboxyimide)
FT-IR	Fouriermuunnettu infrapuna (engl. Fourier transformed infared)
HPLC	Korkeapainenestekromatografia (engl. High pressure liquid chromatography)
MS	Massaspektrometri (engl. Mass spectrometer)
MTO	Metyylitrioksorenum (engl. Methyltrioxorenum)
MWL	Kuulamylyssä jauhettu ligniini (engl. Milled wood lignin)
Na-PSS	Natrium polystyreenisulfonaatti (engl. Sodium polystyrene sulphonate)
NMR	Ydinmagneettinen resonanssi (engl. Nuclear magnetic resonance)
POM	Polyoksometalaatti (engl. Polyoxometalate)
SEC	Kokoeksklusiokromatografia (engl. Size exclusion chromatography)
TCF	Klooriton valkaisu (engl. Totally chlorine free)
TD	Terminen desorptio (engl. Thermal desorption)
TGA	Termogravimetrinen analyysi (engl. Thermogravimetric analysis)
UV	Ultravioletti (engl. Ultraviolet)
VTT	Valtion teknillinen tutkimuslaitos (engl. Technical research centre of Finland)
2-Cl-TMDP	2-kloori-4,4,5,5-tetrametyyli-1,3,2-dioksofosfolaaani (engl. 2-chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxophospholane)

# SISÄLLYSLUETTELO

<b>LYHENTEET.....</b>	<b>3</b>
<b>I. KIRJALLISUUSOSIO.....</b>	<b>7</b>
<b>1. Johdanto .....</b>	<b>7</b>
<b>2. Ligniini.....</b>	<b>9</b>
2.1 Ligniinin rakenne puussa.....	11
2.1.1 Ligniinin prekursorit.....	11
2.1.2 Prekursorien väliset sidokset .....	12
2.2 Ligniinin malliaineet .....	16
<b>3. Ligniinin eristäminen puusta.....</b>	<b>17</b>
3.1 Kraft-prosessi .....	17
3.1.1 Ligniinin reaktiot Kraft prosessissa .....	18
3.2 Björkman ligniini.....	20
3.3 Sellulolyyttinen entsyymiligniini .....	21
3.4 Braunsin ligniini .....	21
<b>4. Ligniinin termokemiallinen muokkaus.....</b>	<b>23</b>
4.1 Pyrolyysi.....	23
<b>5. Ligniinin katalyyttinen pilkkominen .....</b>	<b>27</b>
5.1 Ligniinin krakkaus.....	27
5.2 Ligniinin hydrolyysi .....	27
5.3 Ligniinin pelkistävä pilkkominen.....	28
5.4 Ligniinin hapettava pilkkominen.....	30
5.4.1 Ligniinin hapettava pilkkominen heterogeenisilla katalyyteillä.....	30
5.4.2 Ligniinin hapettava pilkkominen homogeenisilla katalyyteillä.....	31
<b>6. Reaktiot ligniinin hydroksyyliyhymille.....</b>	<b>39</b>

6.1	Ligniinin fenolisten hydroksyyliyhmiin metylointi.....	40
<b>7.</b>	<b>Ligniinin otsonointi.....</b>	<b>41</b>
7.1	Otsoni .....	41
7.2	Otsoni orgaanisessa kemiassa.....	42
7.3	Sellun valkaisu.....	43
7.4	Ligniinin otsonointi .....	44
<b>8.</b>	<b>Yhteenveto .....</b>	<b>46</b>
<b>II.</b>	<b>KOKEELLINEN OSIO .....</b>	<b>47</b>
<b>9.</b>	<b>Johdanto .....</b>	<b>47</b>
<b>10.</b>	<b>Materiaalit ja menetelmät.....</b>	<b>48</b>
10.1	Materiaalit.....	48
10.2	Liuotinfraktiointi .....	48
10.3	Ligniinin otsonointi .....	48
10.4	Kapillaarielektroforeesi (CE) .....	49
10.5	Kokoeksklusiokromatografia (SEC).....	50
10.6	Termogravimetrinen analyysi (TGA).....	50
10.7	DSC-kalorimetria .....	50
10.8	TD-GC/MS .....	51
10.9	FT-IR-spektrit.....	51
10.10	<sup>31</sup> P-NMR mittaukset .....	51
10.11	Näytteiden nimeäminen.....	52
<b>11.</b>	<b>Tulokset ja pohdinta.....</b>	<b>53</b>
11.1	Liuotinfraktiointi .....	53
11.1.1	Ligniinin fraktioiden moolimassamittaukset .....	54
11.2	Ligniinin otsonointi .....	55
11.3	Termogravimetrinen analyysi (TGA).....	63

11.3.1	TGA mittaukset ligniinin fraktioista.....	63
11.3.2	TGA mittaukset otsonoidusta Kraft ligniinistä.....	65
11.4	DSC-kalorimetria .....	66
11.4.1	DSC-mittaukset ligniinin fraktioista.....	66
11.4.2	DSC-mittaukset otsonoidusta Kraft ligniinistä.....	67
11.5	TD-GC/MS .....	69
11.6	IR-spektrit.....	70
11.6.1	IR-spektrit ligniinin fraktioista .....	70
11.6.2	IR-spektrit otsonoidusta ligniinistä.....	71
11.7	<sup>31</sup> P-NMR –mittaukset .....	73
<b>12.</b>	<b>Yhteenveto .....</b>	<b>76</b>
	<b>LÄHTEET .....</b>	<b>77</b>
	<b>LIITTEET .....</b>	<b>81</b>

# I. KIRJALLISUUSOSIO

## 1. Johdanto

Suomen metsäteollisuus on sikäli onnekkaassa asemassa, että Suomen metsissä kasvaa jatkuvasti enemmän puuta kuin hakkuut sitä verottavat. Lisäksi pohjoismaiset mänty- ja koivumetsät ovat laadullisesti ehkä maailman parhaita ja Suomen teollisuudella on pitkät perinteet suomalaisen puun hyödyntämisessä tuotteissaan. Suomalainen paperiteollisuus lukeutuu maailman tehokkaisiin ja ympäristöystävällisiin, mutta paperin valmistamisen kannattavuus on alkanut laskea tuotannon siirtyessä halvempiin maihin ja halvempien maiden paperiteollisuuden prosessien tehostumisen myötä. Vastatakseen halvempien maiden markkinoille tuleminen takia kiristyneeseen kilpailuun on suomalaisen paperiteollisuuden löydettävä uusia tapoja hyödyntää biomassaa entistä tehokkaammin, jalostettava lopputuotteitaan entistä pidemmälle ja kehitettävä uusia arvokkaampia materiaaleja biomassasta.

Suomalainen metsäteollisuus on jo ryhtynyt toimeen kilpailukykynsä parantamiseksi ja uusien materiaalien kehittämisen liikkeelle sysäämiseksi. Suomen kaksi suurinta metsäyhtiötä ovat ajautuneet yt-neuvotteluihin kannattavuutensa parantamiseksi ja Metsäteollisuus ry:n vuoden 2013 tutkimusstrategian mukaan ”Tavoitteena on, että Suomessa on menestyvä ja uudistuva metsäklusteri, jonka tuotteet ja palvelut ovat maailman halutuimpia.” vuoteen 2030 mennessä. Yksi raaka-aine uusille tuotteille ja mahdollinen Suomen metsäteollisuuden pelastaja on maailman toiseksi yleisin biopolymeeri, ligniini.

Ligniinin muokkausta on tehty ympäri maailman useiden tutkimusryhmien yrittäessä luoda tästä halvasta aromaattisesta paperinvalmistuksen sivutuotteesta arvokkaampia, pienemmän molekyyli­massan tuotteita. Ligniinin katalyyttisestä pilkkomisesta on tullut uusien katalyyttisten menetelmien ja biomassaa pilkkovien katalyyttien löytymisen myötä suosittua.<sup>1</sup> Kuitenkaan vanilliinia ja DMSO:a lukuun ottamatta hinnaltaan kilpailukykyisiä pienen molekyyli­massan lopputuotteita ei ole saatu juurikaan aikaiseksi.

Kaupallisten ligniinituotteiden valmistamisessa voi olla järkevää muokata ligniinin ominaisuuksia kemiallisesti käyttötarkoituksen mukaan. Suurimolekyyli­massaisia

ligniinituotteita voidaan jo nykyisellään käyttää dispergointiaineena, pölynsidontaan päällystämättömillä teillä ja tietyissä komposiittimateriaaleissa.<sup>2</sup> Huolimatta pienen molekyyli­massan ligniinijohdannais­ten kaupallisten tuotteiden puutteesta aihe tulee varmasti kiehtomaan tutkijoita myös tulevaisuudessa ligniinin valtavan potentiaalin takia.

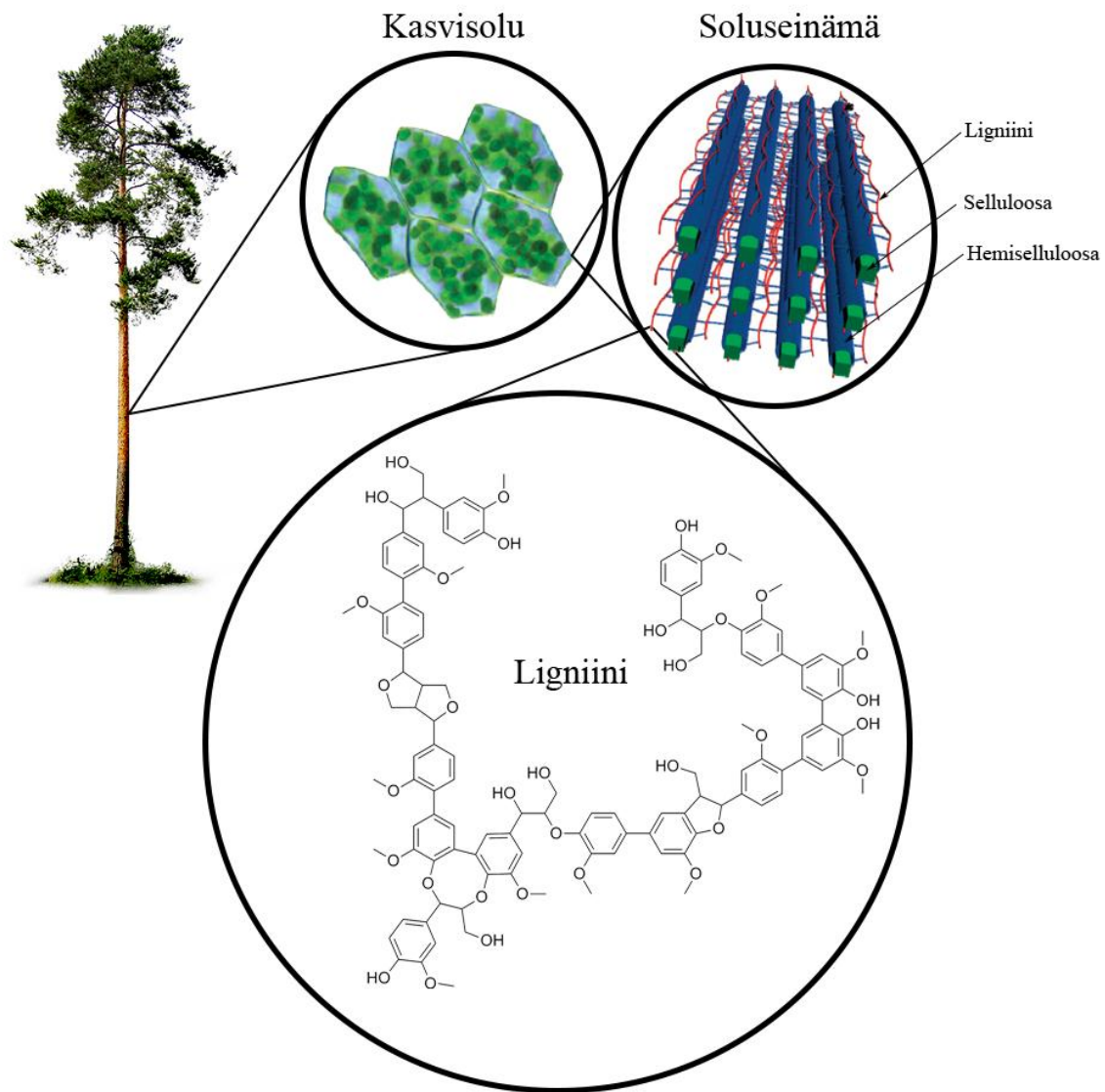
Tässä työssä käsitellään erilaisia tapoja muokata ligniiniä kemiallisesti. Ligniini esiintyy kasveissa kasvisolun soluseinämän välilamellissa lujittaen kasvin rakennetta.<sup>3</sup> Kasvista erotettu ligniini on aina kemiallisesti ja fysikaalisesti erilaista kuin natiiviligniini puussa, eli ligniinin kemiallinen rakenne muuttuu erotusprosessissa. Tästä syystä myös ligniinin rakenne ja erotusmenetelmät kuuluvat osittain työn piiriin.



## 2. Ligniini

Ligniini on monimutkainen kolmiulotteinen biopolymeeri,<sup>4</sup> jota on maalla kasvavissa kasveissa, erityisesti puissa. Ligniinin määrä kasveissa vaihtelee, esimerkiksi ohran korren massasta 16,1 %, koivun 22,8 % ja männyn massasta jopa 29,4 % on ligniiniä.<sup>5</sup> Arvioiden mukaan koko maailman eloperäisen aineksen massasta noin 20 % on ligniiniä, joten raaka-aineesta ei tule pulaa vaikka ligniiniä jonain päivänä hyödynnettäisiin laajamittaisesti.<sup>6</sup> Ligniini onkin maailman toiseksi yleisin biopolymeeri häviten yleisyydessä vain paperin valmistukseen käytetylle puun yleisimmälle komponentille, selluloosalle.<sup>7</sup>

Kasvit muodostavat ligniiniä entsyymikatalysoiduilla radikaalireaktioilla kasvisolujensa välitilaan (kuva 1). Ligniinillä on kolme tehtävää kasvisolujen välitilassa, jotka ovat (1) antaa jäykkyyttä ja kestävyyttä kasville. Ligniini toimii eräänlaisena komposiittimateriaalina sitoen selluloosan ja hemiselluloosan yhteen. Näin ligniini voidaan ajatella eräänlaisena muovina, jossa selluloosakuidut ovat lujittamassa rakennetta. Ligniini (2) tekee kasvisolun soluseinästä hydrofobisen ja näin mahdollistaa tehokkaan veden kuljetuksen kasvissa. Proteiinit ovat liian suurikokoisia lävistääkseen ligniinin tiivistämää kasvisolua, joten (3) ligniini suojelee kasvia mikrobiologisilta hyökkäyksiltä.<sup>8</sup>

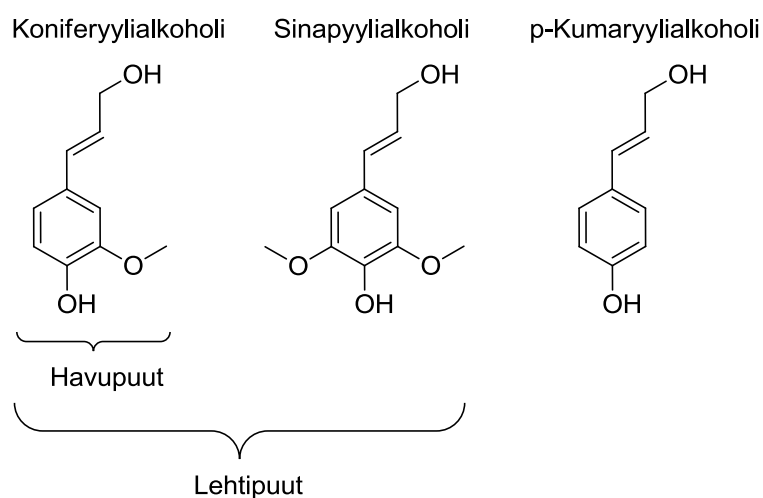


**Kuva 1:** Ligniinin sijainti kasvisolun soluseinämässä<sup>1</sup>

## 2.1 Ligniinin rakenne puussa

### 2.1.1 Ligniinin prekursorit

Ligniini koostuu kolmesta prekursorista, jotka ovat liittyneet toisiinsa monin erilaisin sidoksin. Näitä yksiköitä kutsutaan tilanteesta ja asiayhteydestä riippuen ligniinin prekursoreiksi, fenyylipropaaniyksiköiksi tai C<sub>9</sub>-yksiköiksi. Ligniinin prekursorit eroavat rakenteeltaan vain metoksiryhmien määrässä: p-kumaryylialkoholi ei sisällä yhtään, koniferyylialkoholi sisältää yhden ja sinapyylialkoholi sisältää kaksi metoksiryhmää (kuva 2).

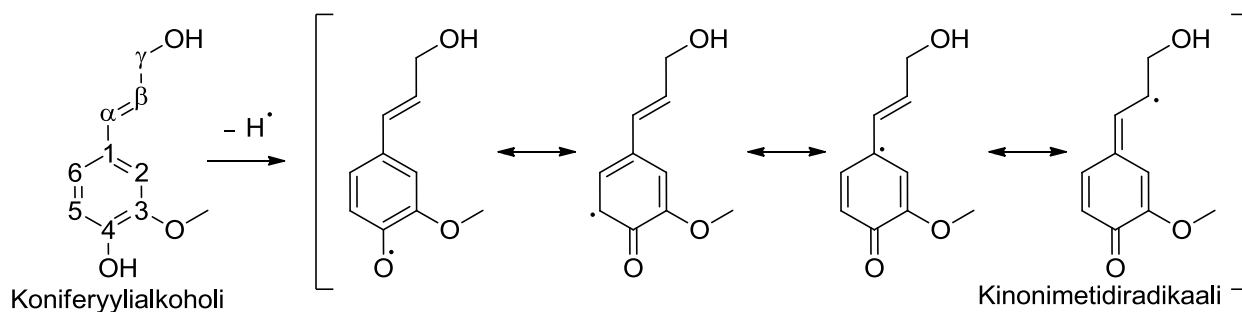


**Kuva 2:** Ligniinin prekursorit

Ligniinin rakenne on erilainen eri puulajien välillä ja kuten aikaisemmin todettiin, myös ligniinin määrä eri puissa vaihtelee. Havupuiden ligniini koostuu pääasiassa koniferyylialkoholista, kun taas lehtipuiden ligniini on sekoitus koniferyylialkoholia ja sinapyylialkoholia. p-Kumaryylialkoholin osuus puun koko ligniinistä on pieni.<sup>3</sup> Ligniinin kemiallisella rakenteella on merkitystä kun ligniinistä halutaan päästä eroon sellunvalmistusprosessissa. Kun sellutehtaalle saapuu puutavaraa, ligniinin koostumus puussa on hyvä olla selvillä hyvän saannon ja kuidun kestävyysvarmistamiseksi.

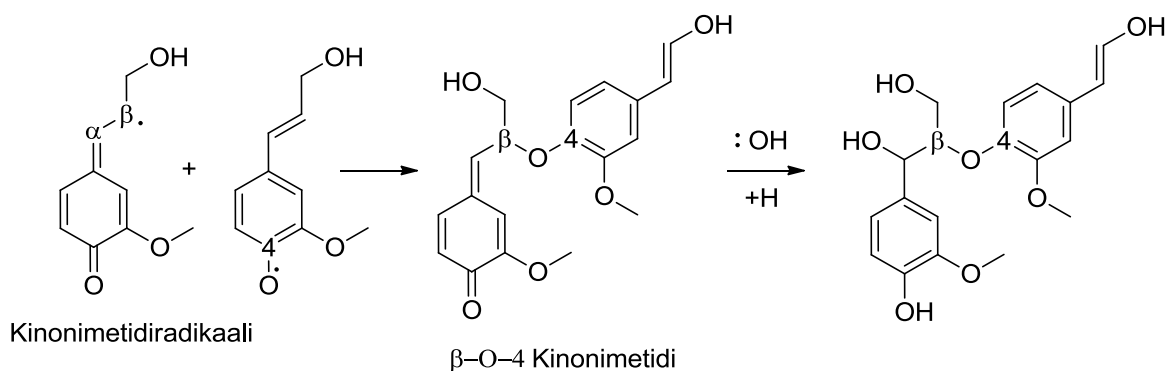
### 2.1.2 Prekursorien väliset sidokset

Ligniinin prekursorien todettiin aikaisemmin polymeroituvan entsyymikatalysoiduilla radikaalireaktioilla.<sup>8</sup> Ligniinin prekursorit mahdollistavat monta eri resonanssirakennetta konjugoituneen rakenteensa ansiosta (kuva 3). Kuvan 2 koniferyylialkoholiin on merkitty myös C9-yksiköiden hiilten numerointi, jolla helpotetaan ligniinin prekursorien välisten sidosten nimeämistä.



**Kuva 3:** Ligniinin prekursorien hiilten nimeäminen ja koniferyylialkoholin radikaalin resonanssimuodot

Nämä ligniinin prekursorit polymeroituvat toistensa kanssa muodostaen ligniiniä. Suurin osa ligniinin prekursorien välisistä sidoksista on niin kutsuttuja  $\beta$ -O-4-sidoksia (kuva 3). Syynä  $\beta$ -O-4-sidosten suureen määrään niin havupuu- kuin lehtipuuligniinissäkin on kinonimetidiradikaalin parempi pysyvyys verrattuna radikaalin muihin resonanssimuotoihin. Kinonimetidien muodostumiseen ligniinin eristyksen yhteydessä palataan vielä myöhemmin Kraft prosessia käsiteltäessä. Kuvaan 4  $\beta$ -O-4-sidoksen muodostumisesta on merkitty kirjaimin ja numeroin osa hiilistä, jotta nerokas logiikka ligniinin rakenteiden nimeämisen takana olisi helpompi oivaltaa.



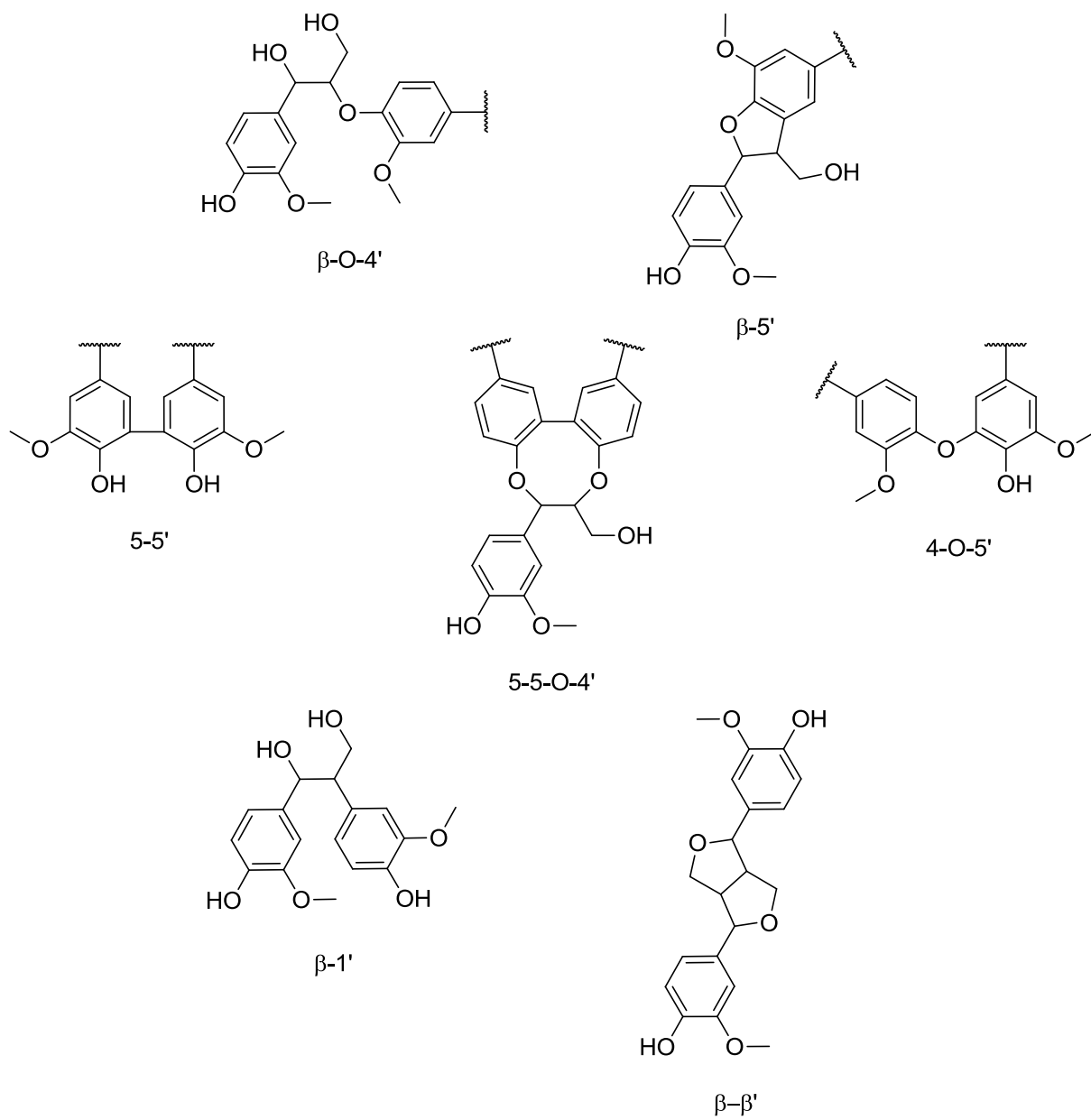
**Kuva 4:**  $\beta$ -O-4-sidoksen muodostuminen kahdesta koniferyylialkoholin radikaalin resonanssimuodosta

Kuvan 4 mukaisten  $\beta$ -O-4-sidosten lisäksi ligniini koostuu pääosin kuudesta muusta rakenteesta<sup>9-11</sup>, joiden osuudet kaikista C9 yksiköiden välisistä sidoksista ligniinissä on esitetty taulukossa 1 ja rakenteet kuvassa 5. Vaikka ligniinin rakennetta on selvitetty edistyksellisin menetelmin<sup>12</sup> jo vuosikymmeniä, sidostyyppien olemassaolosta ja niiden määristä käydään edelleen keskustelua, erityisesti  $\alpha$ -O-4-sidoksen yleisyydestä on monia käsityksiä.<sup>13</sup> Hyvänä esimerkkinä ligniinin rakenteen monimutkaisuudesta ja sen selvittämisen hankaluudesta voidaan pitää dibentsodioksoasiinien löytymistä vasta vuonna 1995.<sup>11</sup>

**Taulukko 1:** Arvio ligniinin eri sidostyyppien määristä<sup>9-11</sup>

Sidostyyppin nimi	Rakenne	Prosenttiosuus sidoksista
$\beta$ -O-4	Fenyylipropaani $\beta$ -aryylieetteri	45-50
$\beta$ -5	Fenyylikumaraani	9-12
5-5	Bifenyyli	9-12
5-5-O-4	Dibentsodioksosiini	7
4-O-5	Diaryylieetteri	4-7
$\beta$ -1	1,2-diaryylipropaani	7-9
$\beta$ - $\beta$	Resinoli	2-4

Taulukon arvot ovat keskimääräisiä osuuksia ligniinin eri rakenteiden osuuksista koko ligniinistä. Sidosten määrä on keskiarvoistettu useista lähteistä<sup>9-11</sup> ja kuten tiedetään, ligniinin rakenne muuttuu kasvilajin ja eristysmenetelmän mukaan paljon. Taulukkoon ei ole merkitty spekulatiivisia rakenteita, kuten  $\alpha$ -O-4 rakenteet.

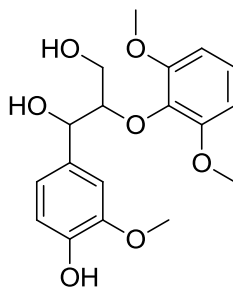


**Kuva 5:** Ligniinin muodostamat rakenteet

## 2.2 Ligniinin malliaineet

Ligniinin reaktioiden yksinkertaistamiseksi kaikista erilaisista ligniinin sidostyypeistä on luotu malliaineita, joille ligniinin reaktioita voidaan suorittaa reaktion tuotteiden karakterisoinnin helpottamiseksi. Malliaineille tehtyjen reaktioiden tuotteet ovat helpommin karakterisoitavissa kuin ligniinille tehdyt reaktiot, koska reaktioseoksessa ei ole kymmeniä erilaisia rakenteita, vaan yhtä malliainetta.

Malliaineet pyrkivät mallintamaan ligniinin rakenteita, esimerkiksi  $\beta$ -O-4-rakenteita mahdollisimman hyvin. Tämä tarkoittaa, että malliaineessa on  $\beta$ -O-4-sidoksen lisäksi fenolit, metoksit ja hydroksyylioryhmät vastaavissa paikoissa kuin missä ne natiiviligniinissäkin ovat (kuva 6). Ligniinin malliainetutkimuksista on saatu arvokasta tietoa ligniinin reaktioiden mekanismeista ja reaktioiden luonteesta.



**Kuva 6:** Ligniinin malliaine 1-(4-hydroksi-3-metoksifenyyli)-2-(2,6-dimetoksifenoksi)-3-hydroksipropanoli



### 3. Ligniinin eristäminen puusta

Anselme Payen havaitsi vuonna 1838, että kun puuta käsittelee väkevällä rikkihapolla, osa puusta liukenee. Hän nimesi jäljelle jääneen kuitumaisen materiaalin selluloosaksi ja enemmän hiiltä sisältäneen liunneen materiaalin ligniiniksi latinankielisen sanan lignum mukaan, joka tarkoittaa puuta. Nykyisin ligniinin eristämiseksi puusta on monia menetelmiä. Nämä menetelmät voidaan jakaa kahteen luokkaan: niihin, jotka liuottavat ligniinin ja niihin, jotka liuottavat hiilihydraatit.

Hiilihydraatit pilkkovien menetelmien tuotteita ovat Klason ligniini (rikkihappoligniini), Willstätter ligniini ja perjodaattiligniini. Ligniinin liuottavien menetelmien tuotteita ovat Braunsin ligniini (natiiviligniini), Björkman ligniini (Milled wood lignin, MWL), ja sellulolyyttinen entsyymiligniini (cellulolytic enzyme lignin, CEL). Ligniinin liuottaviin menetelmiin voidaan lukea myös selluloosan eristämiseen tähtäävät, ligniiniä pilkkovat, paperinvalmistuksessa käytettävät prosessit kuten sulfiittikeitto ja sulfaattikeitto (Kraft prosessi). Seuraavassa esitellään muutamia tärkeimpiä ligniinin eristysmenetelmiä puusta.

#### 3.1 Kraft-prosessi

Maailmanlaajuisesti paperiteollisuus eristää vuosittain lähes 130 miljoonaa tonnia sellua puusta.<sup>14</sup> Yleisin prosessi selluloosan eristämiseksi puusta on paperiteollisuuden käyttämä niin kutsuttu Kraft-prosessi. Prosessin nimi tulee saksan kielen sanasta kraft, joka tarkoittaa voimakkuutta ja viittaa prosessista saatavien selluloosakuitujen vahvuuteen. Kraft-prosessista saadut kuidut ovatkin vahvuudeltaan ylivertaisia verrattuna ennen suosittuun sulfiittikeittoon, vaikka sellun saanto jää huonommaksi. Vaikka Kraft-prosessi tähtääkin selluloosan eristämiseen ja ligniinistä eroon pääsemiseen, saadaan prosessin sivutuotteena suuria määriä ligniiniä.

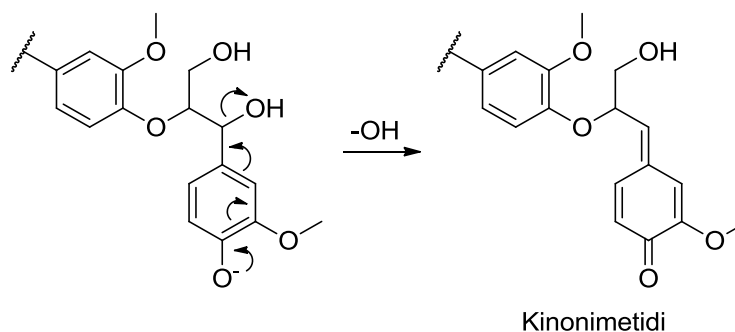
Kraft-prosessissa hienonnettua puuta keitetään valkolipeässä, jonka aktiivisia keittokemikaaleja ovat natriumhydroksidi (NaOH) ja natriumsulfidi (Na<sub>2</sub>S). Prosessissa puun ligniini pilkkoutuu, jolloin se liukenee keittoliemeen ja selluloosa voidaan suodattaa erilleen. Pilkkoutunut ligniini jää jäteliemeen, ns. mustalipeään, josta haihdutetaan osa vedestä pois. Veden haihduttamisen myötä saatu raskas mustalipeä sisältää keittokemikaalien lisäksi

hemiselluloosaa ja ligniiniä, joiden ansiosta sen lämpöarvo on korkea. Hyvin lämpöä vapauttava raskas mustalipeä poltetaan soodakattilassa, jolloin keittokemikaalit saadaan kierrätettyä ja saadaan energiaa sellunvalmistusprosessille.

Polttamisen sijaan osa ligniinistä voidaan ottaa talteen mustalipeästä laskemalla mustalipeän pH:ta rikkihapolla tai hiilidioksidilla. Joissain tapauksissa on jopa kannattavaa eristää osa ligniinistä erilleen ennen mustalipeän polttamista, sillä soodakattilat ovat monesti suorituskynsä äärirajoilla. Poistamalla mustalipeästä osa ligniinistä saadaan mustalipeän lämpöarvoa alennettua. Tätä alemman lämpöarvon omaavaa mustalipeää voidaan syöttää soodakattilaan suurempia määriä, jolloin pystytään käyttämään sellunvalmistusprosessia suuremmalla teholla keittokemikaalien kierrätystehokkuuden kärsimättä.<sup>15</sup> Samalla saadaan sivutuotteena eristettyä Kraft ligniiniä, jolla voi olla käyttöä uusiin materiaaleihin tai fossiilisten polttoaineiden korvikkeena esimerkiksi meesauunissa. Nykyisellään vain noin 2 % ligniinistä hyödynnetään muutoin kuin polttamalla.<sup>7</sup>

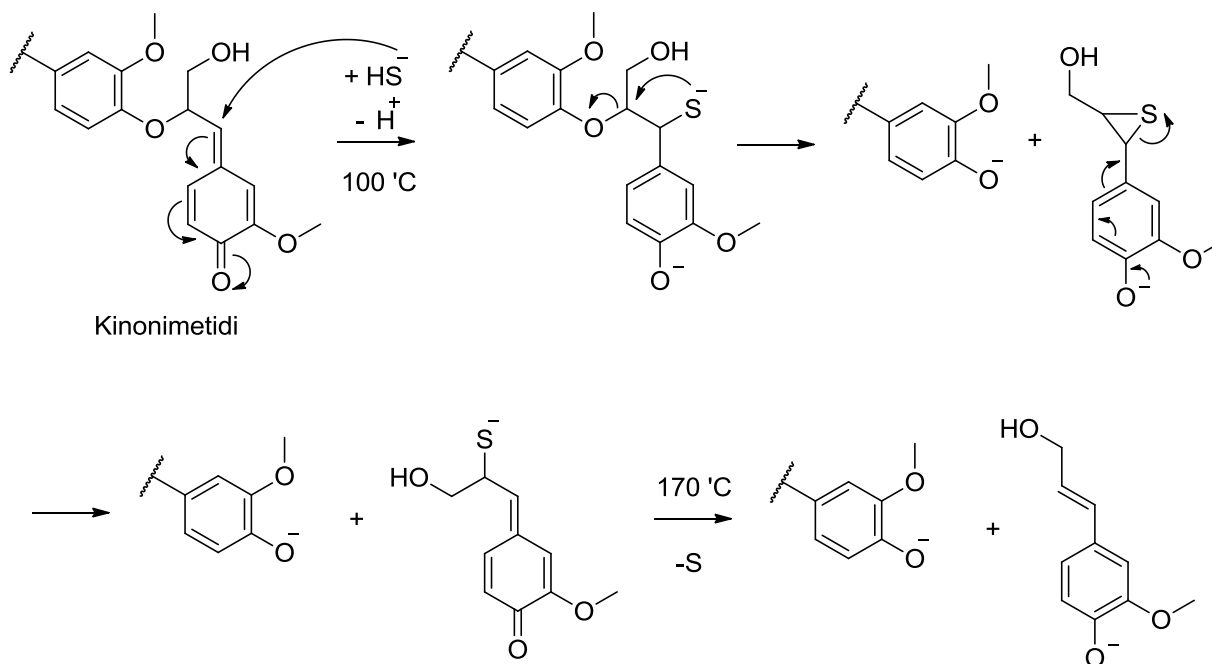
### **3.1.1 Ligniinin reaktiot Kraft prosessissa**

Kuuma, emäksinen  $\text{Na}_2\text{S}$ -liuos, jolla erotellaan selluloosa puusta on ankara ympäristö ligniinille. Kraft keiton aikana ligniinin liukeneminen keittoliuokseen selittyy pääasiassa eetterisidosten (mm.  $\beta$ -O-4-sidosten) katkeamisella, hydroksyyli- ja fenoliryhmien deprotonoitumisella ja tätä kautta saavutetulla ioniluonteella. Eetterisidosten katkeaminen, esimerkiksi fenolisen  $\beta$ -O-4-sidoksen katkeaminen alkaa fenolin deprotonoitumisella ja  $\alpha$ -hiilen hydroksyyli-ryhmän lohkeamisella, jolloin muodostuu kinonimetidi (kuva 7). Kraft-prosessissa, rikin läsnä ollessa, deprotonaatio tapahtuu  $\alpha$ -hiilen substituution kautta (kuva 8).



**Kuva 7:** Kinonimetidin muodostuminen

Yli 100 °C lämpötilassa Kraft keitossa kinonimetidin  $\alpha$ -hiili toimii elektrofiilinä pehmeälle nukleofiilille, vetysulfidille (kuva 8). Vetysulfidin deprotonoituessa sulfidi hyökkää  $\beta$ -hiileen, jolloin  $\beta$ -O-4-sidos katkeaa ja muodostuu episulfidirakenne. Episulfidirakenne ei ole pysyvä, joten se purkautuu helposti, kunnes 170 °C lämpötilassa rikki poistuu molekulaarisena rikkinä.<sup>16</sup> Eetterisidokset ovat normaalisti hyvin pysyviä. Fenyylieetterit eivät kuitenkaan ole yhtä pysyvä kuin alkyylietterit, koska fenyylieetterin hajotessa lohkeava fenolaatti on resonanssin stabiloima.



**Kuva 8:**  $\beta$ -O-4-sidoksen katkeaminen Kraft prosessin aikana

Kraft-keiton aikana ligniini reagoi myös muilla tavoilla, esimerkiksi metoksiryhmiä lohkeaa formaldehydinä, resinolirakenteita avautuu, sekä tapahtuu kondensaatioreaktioita.<sup>16</sup> Kondensaatioreaktioissa muun muassa kinonimetidin  $\alpha$ -hiili ja formaldehydin lohkeamisen kokenut 3-hiili reagoivat keskenään.<sup>9</sup> Myös uusia 5-5 sidoksia muodostuu.<sup>17</sup> Kondensaatioreaktioita alkaa tapahtua vasta Kraft keiton loppupuolella, mistä johtuen selluloosan delignifikaatio hidastuu ja jopa pysähtyy.<sup>9</sup> Tässä vaiheessa keitto pysäytetään, sellu eristetään ja valkaistaan.

Kraft ligniini sisältää pääsääntöisesti noin 2,5 % rikkiä.<sup>17</sup> Rikin määrä ei ole jakautunut tasaisesti koko ligniinille, vaan pienen moolimassan fraktiot näyttävät sisältävän enemmän rikkiä kuin suuren molekyyli­massan fraktiot.<sup>17</sup> Tämä selittyy sillä, että rikki ei ole vielä ehtinyt pilkkoa suuren molekyyli­massan fraktiota. Rikin oletetaan osallistuvan ligniinin pilkkomiseen Kraft-keiton aikana tekemällä ligniinistä anionista, jolloin se liukenee keittoliuokseen. Myös edellä kuvattu rikin aiheuttama moolimassan aleneminen edesauttaa ligniinin liukenemista.

Kraft ligniini on kokenut niin suuria rakenteellisia muutoksia sen eristämisen aikana, että ei ole ihme, ettei Kraft ligniinistä ole vielä saatu tehtyä uusia hienoja materiaaleja. Kraft ligniinin keiton aikana kokemat reaktiot, mukaan lukien mahdolliset radikaalireaktiot ovat tehneet ligniinistä vaikean muokata ja tästä johtuen se tulee tarjoamaan haastetta myös tulevaisuudessa. Asian voi ajatella siten, että ligniinin helposti reagoivat ja korkealla energialla olevat ryhmät ovat jo reagoineet keiton aikana matalaenergisimmille tasoilleen niin, että sen jatkojalostaminen vaatii paljon energiaa.

### **3.2 Björkman ligniini**

Björkman ligniini on A. Björkmanin vuonna 1954 kehittämän menetelmän mukaan puusta eroteltua ligniiniä<sup>18</sup>. Björkman ligniiniä kutsutaan myös MWL:ksi sen englanninkielisen nimen (milled wood lignin) mukaan. Björkman ligniiniä pidetään monessa yhteydessä parhaiten puun ligniiniä kuvaavana eristettynä ligniininä.<sup>19-21</sup>

Björkman ligniiniä valmistetaan hienontamalla puuta kuulamylyssä tunteja tai jopa viikkoja. Näin saadusta hyvin hienosta puujauhosta saadaan eristettyä ligniini liuottamalla se dioksaani-

vesi seokseen ja suodattamalla hiilihydraatit pois. Liennut ligniini voidaan saostaa liuksesta erilleen esimerkiksi vedellä.

Vaikka Björkman ligniiniä pidetään hyvänä ligniinin mallina, kuulamylyssä hienontamisen aikana ligniini pilkkoutuu ja muodostaa radikaaleja. Lisäämällä liuotinta ja radikaalisieppareita radikaalien jatkoreaktiot saadaan estettyä, mutta mekaanisen hienontamisen aiheuttamaa ligniinin pilkkoutumista se ei pysty estämään.<sup>21</sup> Björkman ligniini sopii hyvin esimerkiksi ligniinin rakenteen määrittämiseen ja tutkimukseen ligniinin roolista puussa, mutta koska hienontamisprosessi vaatii paljon energiaa, ei Björkman ligniinin muokkaus tarjoa Kraft ligniinin veroista potentiaalia ligniinin jatkojalostamiseen

### **3.3 Sellulolyttinen entsyymiligniini**

Sellulolyttistä entsyymiligniiniä (CEL) saadaan kun kuulamylyssä hienonnettua puuta käsitellään selluloosaa hajottavilla entsyymeillä ennen sen dioksaaniuuttoa. Tämä parantaa ligniinin saantoa eikä puun tarvitse olla yhtä hyvin hienonnettua kuin MWL:ä eristäessä. Sillä, että puun ei tarvitse olla niin hyvin hienonnettua on monia etuja, kuten se, että lyhyemmän hienontamisen aikana tapahtuu vähemmän ligniinin rakenteeseen vaikuttavia radikaalireaktioita.<sup>20</sup>

CEL:n moolimassa, kuten ligniinin moolimassa yleensäkin vaihtelee todella paljon. Moolimassan vaihtelu johtuu ligniinin eristämisen yhteydessä muuttuneesta kemiallisesta rakenteesta. CEL:n moolimassaan vaikuttaa ligniinin lähteen (puulajin) lisäksi muun muassa hienontamisen määrä, sellulolyysientsyymien määrä ja vesi-dioksaaniseoksen suhde. CEL:n lukukeskimääräiselle moolimassalle ( $M_n$ ) saadaan arvoja 3420-11500 g/mol ja painokeskimääräiselle moolimassalle ( $M_w$ ) arvoja 15000-35000 g/mol.<sup>20</sup>

### **3.4 Braunsin ligniini**

Braunsin ligniiniä saadaan pesemällä puumassaa ensin kylmällä vedellä, sitten 48 h ajan eetterillä, jonka jälkeen ligniiniä eristetään puusta etanolilla 8-10 päivän ajan. Menetelmä on hyvin hellävarainen, ja se muuttaa ligniinin rakennetta mahdollisimman vähän eristysten aikana.

Braunsin ligniini pyrkii olemaan rakenteeltaan mahdollisimman lähellä sitä ligniiniä, joka on puussa, mutta epäonnistuu siltä osin, että Braunsin ligniinissä on vain puun ligniinin kaikkein pienimmän molekyyli­massan omaava fraktio.<sup>3</sup> Menetelmä soveltuu pienen moolimassan fraktion rakenteen selvittämiseen tutkimukseen, mutta muuten Braunsin ligniini on lähinnä jäännös historiasta.

## 4. Ligniinin termokemiallinen muokkaus

Nykyään ligniinillä ei ole paljoa markkina-arvoa. On epätodennäköistä, että ligniinille myöskään löytyy lähitulevaisuudessa markkinarakoa siinä muodossa, jossa se puusta eristetään. Ligniinipolymeeriä voidaan kuitenkin muokata uusien ominaisuuksien saavuttamiseksi, esimerkiksi ligniiniä voidaan fraktioida moolimassan mukaan, sen hydroksyyli ryhmille voidaan tehdä reaktioita tai tehdä katalyyttistä pilkkomista ja paljon muuta. Kun ligniiniä muokataan oikealla tavalla, voidaan ligniinin muuttuneita ominaisuuksia hyödyntää korvaamaan olemassa olevia, fossiilisiin polttoaineisiin pohjautuvia materiaaleja esimerkiksi komposiiteissa tai kemikaaleissa. Tässä kappaleessa käsitellään ligniinin termokemiallista muokkausta uusien ominaisuuksien saavuttamiseksi.

### 4.1 Pyrolyysi

Pyrolyysi on orgaanisen aineksen termokemiallista hajoamista hapettomissa olosuhteissa. Palamista kutsutaan monesti virheellisesti pyrolyysiksi, mutta palamisella tarkoitetaan aineen yhdistymistä happeen. Pyrolyysissä happea ei ole tai happea on vain vähän, kuten ikivanhassa menetelmässä puuhiilen valmistuksessa miilussa. Jo 1970-luvun öljykriisin aikaan alettiin panostaa tutkimukseen, joka tähtää polttoaineiden valmistamiseen biomassasta. Pyrolyysi onkin yksi hyvin varteenotettava vaihtoehto biomassan muuttamiseksi biopohjaisiksi polttoaineiksi, mutta myös pienen molekyyli­massan kemikaaleiksi.<sup>22</sup>

Biomassasta pyrolyysin kautta valmistettavaa nestettä kutsutaan pyrolyysiöljyksi, pyrolyysinesteeksi ja bio-öljyksi. Pyrolyysiöljyn öljyksi kutsuminen on sikäli harhaanjohtavaa, että kemialliselta rakenteeltaan pyrolyysiöljy on kaukana esimerkiksi raakaöljystä, joka koostuu pääasiassa erimittaisista hiilivedyistä, kun taas pyrolyysiöljy on monien pienien molekyylien seos (taulukko 2). Pyrolyysiöljyllä on karakteristinen savuisen tervainen haju.

Nykyisin pyrolyysiöljyä valmistetaan eri puolilla maailmaa, kuten Yhdysvalloissa, Kanadassa, Italiassa ja Espanjassa. Yhdysvalloissa toimii maailman suurin pyrolyysiöljyn tuotantolaitos tuottaen biomassasta 50 tonnia pyrolyysiöljyä päivässä. Myös Suomessa panostetaan pyrolyysiöljyn tutkimukseen, erityisesti Neste Oil ja luonnollisesti metsäyhtiöt ovat

kiinnostuneita pyrolyysiöljyn hyödyntämisestä polttoaineena<sup>23</sup>. Suomessa toimii Fortumin pilottitehdas, jonka tuotantokapasiteetti on 12 tonnia päivässä pyrolyysiöljyä.

Pyrolyysi on ankara prosessi biomassalle ja muuttaa biomassan suurikokoiset biopolymeerit pieniksi molekyyleiksi. Biomassan pyrolyysiöljystä voidaan havaita kaasua ja nestekromatografisin menetelmin kymmeniä eri molekyylejä, joista suurin osa on ligniinin hajoamistuotteita.<sup>24</sup>

**Taulukko 2:** Lännehirssistä ja puusta valmistetun pyrolyysiöljyn sisältämiä yhdisteitä<sup>24</sup>

Selluloosasta ja hemiselluloosasta perisin olevat yhdisteet	Lännehirssi (m-%)	Puu (m-%)
Etikkahappo	2,94	0,5-12
Furfuraali	0,62	0,1-1,1
Furfuryylialkoholi		0,1-5,2
2-metyyli-2-sylkopenten-1-oni	0,16	
3-metyyli-2-syklopenten-1-oni	0,34	
Hydroksiasetaldehydi	2,40	0,9-13
4-hydroksi-4-metyyli-2-pentanoni	0,05	
1-hydroksi-2-propanoni	2,75	0,7-7,4
Levoglukosaani	6,38	4,8-5,4
Ligniiniä peräisin olevat yhdisteet		
Guajakoli	0,18	0,1-1,1
2-metoksi-4-metyylifenoli	0,07	0,1-1,9
Isoeugenoli	0,45	0,1-7,2
2,6-dimetoksifenoli	0,2	0,7-4,8
Fenoli	0,66	0,1-3,8
<i>o</i> -cresoli	0,19	0,1-0,6
2,5-dimetyylifenoli	0,01	
<i>p</i> -cresoli	0,27	0,1-0,5
<i>m</i> -cresoli	0,2	0,1-0,4
2,4-dimetyylifenoli	0,1	0,1-0,3
3,5-dimetyylifenoli	0,05	
4-etyylifenoli	0,22	
3-etyylifenoli	0,04	
2-etyylifenoli	0,03	0,1-1,3



Biomassan pyrolysointi voidaan suorittaa kolmella tavalla, joista kaikilla saadaan aikaan erilaisia tuotteita. Nopea pyrolysointi, hiillytys ja kaasuunnuttaminen antavat kukin pyrolyysituotteena nestettä, kiinteää ainetta ja kaasua, mutta näiden määrät vaihtelevat huomattavasti (taulukko 3). Prosessit eroavat toisistaan lämpötilan ja reaktioajan suhteen.

**Taulukko 3:** Pyrolyysitavan vaikutus pyrolyysituotteiden määrään<sup>24</sup>

Pyrolyysintapa	Nestettä	Puuhiiltä	Kaasua
Nopea pyrolyysi	75 %	12 %	13 %
Hiillytys	30 %	35 %	35 %
Kaasuunnuttaminen	5 %	10 %	85 %

Nopeassa pyrolyysissä biomassaa kuumennetaan nopeasti noin 500 °C lämpötilaan, jonka jälkeen se jäädytetään hyvin nopeasti. Tällöin kuumennuksen aikana höyrystyneet pienet molekyylit jäävät seokseen, eivätkä raskaammat molekyylit ehdi hiiltä täysin, joten tuotteeksi saadaan pääasiassa nestettä.<sup>24</sup> Molekyylien pilkkoutuessa näin korkeissa lämpötiloissa tapahtuu todennäköisesti radikaalireaktioita, mikä selittää osaltaan pyrolyysiöljyn sisältämän seoksen monimuotoisuuden.

Hiillytyksessä käytetään matalaa lämpötilaa ja pidempää reaktioaikaa kuin nopeassa pyrolyysissä. Tällöin helposti haihtuvat yhdisteet höyrystyvät ja muodostuu puuhiiltä (engl. char). Kuitenkin lämpötila on sen verran matala, että biomassan kuumuutta kestävät rakenneosat eivät höyrysty vaan jäävät kiinteiksi.

Kaasuunnuttamisessa lämpötila ja reaktioaika ovat niin korkeita, että mahdollisimman pieni osa biomassasta jää nesteeksi ja hiileksi. Tarkoituksena on, että biomassaa pilkkoutuu niin pieniksi yksiköiksi, että ne ovat kaasumaisia.

Näistä kolmesta tavasta pyrolysoida biomassaa on tutkittu eniten nopeaa pyrolyysiä, sillä nesteen käyttäminen niin liikenteen kuin voimalaitostenkin polttoaineena on kiistatta helpointa.<sup>22</sup> Pyrolyysiöljyn ominaisuudet ovat hankalat polttoaineena käyttämiseen, esimerkiksi pyrolyysiöljyn pH on 2-3, mistä johtuen metallit syöpyvät helposti. Lisäksi pyrolyysiöljy sisältää biomateriaalista ja prosessista riippuen 15-30 % vettä, mistä johtuen pyrolyysiöljyn ylempi lämpöarvo ei ole kovin korkea, vain 16-19 MJ/kg verrattuna raskaan polttoöljyn arvoon 40 MJ/kg.<sup>23</sup>

Biomassasta tehdystä pyrolyysiöljystä on 13,5-27,7 m-% niin kutsuttua pyrolyysiligniiniä. Lähes kaikki kiinteä aines pyrolyysiöljyssä on pyrolyysiligniiniä, mutta pyrolyysiligniiniin lukeutuvat myös suuret ligniiniperäiset molekyylit liuoksessa. Pyrolyysiligniini nostaa pyrolyysiöljyn lämpöarvoa huomattavasti, mutta tekee siitä epästabiilia ja nostaa viskositeettia. Pyrolyysiligniini voidaan poistaa liuoksesta sakkaamalla se veteen, mutta sen hävittäminen ei ole mielekäästä, koska ensinnäkin sen lämpöarvo on korkea ja toisekseen siitä voidaan tehdä halpoja aromaattisia molekyylejä katalyyttisellä pilkkomisella. Eräs menetelmä pyrolyysiligniinin pilkkomiselle on katalyyttinen hydrokrakkaus ylikriittisessä etanolissa, joka tekee kiinteästä pyrolyysiligniinistä bioöljyä<sup>25</sup>

Huolimatta alhaisesta lämpöarvosta ja korroosio-ongelmista pyrolyysiöljy tarjoaa kiehtovan mahdollisuuden tuottaa toisen sukupolven biopolttoainetta. Toistaiseksi, fossiilisten polttoaineiden vielä riittäessä pyrolyysiöljyn käyttäminen polttoaineena ei ole kannattavaa, mutta fossiilisten polttoaineiden hinnan noustessa ja pyrolyysiprosessien parantuessa pyrolyysistä voi muodostua yksi tulevaisuuden polttoaineiden keskeisimmistä valmistusmenetelmistä.

## 5. Ligniinin katalyyttinen pilkkominen

Ligniinin katalyyttinen pilkkominen voidaan jakaa ligniinin vedytykseen, hydrolyysiin, katalyyttisiin pelkistykseen ja katalyyttisiin hapetuksiin. Näistä vedytystä on tutkittu jo noin 80 vuoden ajan mahdollisena menetelmänä tuottaa ligniinistä fenoleita. Hydrolyysiä tehdään emäksisissä olosuhteissa esimerkiksi Cs- tai Rb-katalyyttien läsnä ollessa<sup>26</sup> tai ylikriittisillä liuottimilla katalyytin kanssa tai ilman<sup>27,28</sup>. Ligniinin katalyyttisillä pelkistyksillä tähdätään yksinkertaisten ligniiniosasten valmistamiseen kun taas hapetuksista saadaan tuotteeksi monimutkaisempia rakenteita. Zakzeski *et al.*<sup>1</sup> kirjoittivat laajan kokooma-artikkelin ligniinin katalyyttisestä pilkkomisesta vuonna 2009.

### 5.1 Ligniinin krakkaus

Ligniinin krakkaus on samankaltainen prosessi kuin raakaöljyn pilkkominen pienemmiksi hiilivedyiksi. Krakkaus terminä onkin lainattu ligniinin kemiaan juuri petrokemian puolelta. Krakkauksessa ligniini hajotetaan korkeassa lämpötilassa pienemmiksi molekyyleiksi, yleensä aina yhden bentseenirankaan sisältäviksi molekyyleiksi asti. Katalyytin käyttö alentaa krakkaamiseen vaadittavaa lämpötilaa ja reaktiosta saatua tuoteseosta pystytään hallitsemaan katalyytin valinnalla.

Jos ligniinin krakkaukseen yhdistetään katalyyttinen vedytys, puhutaan hydrokrakkauksesta. Hydrokrakkaamisella päästään parempaan nestefaasin saantoon, eikä lähtömateriaali hiilly yhtä paljon kuin krakkauksessa. Ligniinin hydrokrakkaus suoritetaan usein lämpötilavälillä 300-600 °C. Tätä korkeammissa lämpötiloissa hiiltymisnopeus kasvaa, mutta yksinkertaisten kemikaalien, kuten bentseenin, tolueenin ja ksyleenin saanto kasvaa.<sup>29</sup>

### 5.2 Ligniinin hydrolyysi

Ligniinin hydrolyysissä ligniinipolymeeriin liittyy hydroksyyli-ryhmiä ja se pilkkoutuu pienemmiksi osiksi. Hiilihydraattien hydrolyysiä voidaan tehdä sekä happamissa, että emäksisissä olosuhteissa, mutta ligniinin hydrolyysi suoritetaan emäksen läsnä ollessa. Ligniinin hydrolyysi tähtää ligniinin pilkkomiseen arvokkaiksi kemikaaleiksi, esimerkiksi fenoleiksi.<sup>30</sup>

Ligniinin hydrolyysiä on tutkittu, koska se tarjoaa helpomman tavan pilkkoa ligniiniä kuin esimerkiksi krakkaus tai pyrolysointi, jotka molemmat vaativat ankarat olosuhteet ja erikoislaitteistoa. Erityisesti pyrolyysiöljyn tekemiseen tarvittava biomassan nopea kuumennus vaatii erikoislaitteiston, jotta pyrolyysiöljyn kuumennus ja jäähtytys tapahtuvat riittävän nopeasti. Biomassan hydrolyysi voidaan suorittaa niinkin miedoissa olosuhteissa kuin 280 °C 15 minuutin ajan.<sup>26</sup>

Katalyytit parantavat biomassan hydrolyysin fenolien saantoa ja antavat tuotteeksi pienemmän määrän tuotteita kuin hydrolyysi ilman katalyyttiä.  $\text{RbCO}_3$ -katalyytin läsnä ollessa hydrolysoidun biomassan fenolien määrä kasvaa verrattuna hydrolyysiin ilman katalyyttiä jopa niin paljon, että hydrolyysistä jäljelle jäävän öljyn pääkomponentti on 1,2-bentseenidioli.<sup>26</sup>

Ligniinin (ja biomassan) hydrolyysiä voidaan tehdä myös ylikriittisissä liuottimissa, mikä lisää hydrolyysin tehokkuutta ja vähentää puuhiilen muodostumista.<sup>31,28,27</sup> Esimerkiksi ligniinin hydrolyysi KOH:lla ylikriittisessä metanolissa (290 °C, 10-15 min) hydrolysoi ligniinin niin, että vain 7 % tuotteesta ei liukene dietyylieetteriin.<sup>31</sup> Yleissääntönä tämän menetelmän hydrolyysissä voidaan pitää, että mitä vahvempi emäs, sen paremmin hydrolyysi etenee.

Jos ylikriittisessä hydrolyysissä liuottimena käytetään etanolia, osa etanolista muuttuu hydrolyysin aikana etikkahapoksi ja korkeammiksi alkoholeiksi, mutta etanoli osallistuu myös ligniinin pilkkomiseen alkyloimalla ligniinin fenoliryhmiä.<sup>31</sup> Osittain muodostuneen etikkahapon ja osittain emäksen kulumisen vuoksi ligniinin hydrolyysissä tulisi käyttää ylimäärää emästä.

### **5.3 Ligniinin pelkistävä pilkkominen**

Ligniinin pilkkomista muutoin kuin vanhoja petrokemian sovelluksia käyttäen on kehitetty verrattain vähän, vaikka tutkimusta onkin tehty paljon. Katalyyttinen ligniinin pelkistys tähtää yksinkertaisten arvokkaiden hienokemikaalien, lähinnä erilaisten fenolien ja muiden aromaattisten yhdisteiden valmistamiseen.

Ligniinin pelkistystä tehdään pääasiassa katalyyttisen vedytyksen avulla. Synteettisen kemian saralla katalyyttisessä vedytyksessä monesti käytettävää platinakatalyyttiä käytetään myös

ligniinin vedytyksessä, mutta ligniinin vedytykseen on olemassa myös tehokkaampia katalyyttejä.

Ligniinin katalyyttisen vedytyksen historia alkaa jo vuodelta 1938, jolloin Harris *et al.*<sup>32</sup> huomasivat ligniinin reagoivan vedyn kanssa kuparikromiitin ( $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ ) katalysoimana.<sup>32</sup> Vedytys suoritettiin 250-260 °C lämpötilassa 200 atm paineessa vetyä 18 h ajan. Reaktion tuotteeksi saatiin seos pienempiä molekyylejä. Myöhemmin Pepper *et al.*<sup>33</sup> vedyttivät havupuuligniiniä Raney-Ni, Pd/C, Rh/C, Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Ru/C ja Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -katalyyttien avulla. Näistä paras ligniinin pilkkoutuminen saavutettiin Rh/C-katalyyysillä<sup>33</sup> aivan kuten hydrolyysissäkin. Rodiumiakin parempia katalyyttejä ligniinin vedytykseen on sittemmin löydetty (taulukko 3).

**Taulukko 3:** Ligniinin pelkistykseen käytettyjä katalyyttejä<sup>32-40</sup>

Katalyytti	Matriisi	T /°C	P /MPa	t /min	Pelkistys-%	Viite
Cu-CrO		260	22	1080	70	<sup>32</sup>
Raney Ni		173	20	360	27	<sup>34</sup>
Raney Ni		195	3,4	300	16	<sup>33</sup>
Rh	Aktivoitu hiili	195	3,4	300	34	<sup>33</sup>
Rh	$\text{Al}_2\text{O}_3$	195	3,4	300	13	<sup>33</sup>
Pd	Aktivoitu hiili	195	3,4	300	24	<sup>33</sup>
FeS		250-450	15,2-45,6	60-120	Ei mainittu	<sup>35</sup>
FeS		375-425	5-15	60	Ei mainittu	<sup>36</sup>
Pd	Aktivoitu hiili	380	10	15	15	<sup>37</sup>
$\text{Fe}_2\text{O}_3$		380	10	15	17	<sup>37</sup>
Raney Ni		380	10	15	53	<sup>37</sup>
Ni-Mo	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	380	10	15	53	<sup>37</sup>
Ni-Mo	Zeoliitti	380	10	15	17	<sup>37</sup>
Ni-Mo	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	400	10	40	49-71	<sup>38</sup>
Pt	Aktivoitu hiili	200	4	240	42	<sup>39</sup>
Mo		400	7-10	65	Ei mainittu	<sup>40</sup>

Ligniinin katalyyttisen vedytyksen saantoprosentin perusteella ei taulukon 3 mukaan ole tapahtunut paljoa edistystä vuodesta 1938 lähtien. Katalyyttiset menetelmät ovat kuitenkin kehittyneet, sillä reaktioajat ovat lyhentyneet huomattavasti ja reaktioista saadut tuotteet ovat paremmin karakterisoituja. Se, että Harris *et al.*<sup>32</sup> saivat pelkistuksen saannoksi 70 % ei tarkoita, että Pepper *et al.*<sup>33</sup> olisivat jääneet oikasti vain 34 % saantoon Rh katalyytillään, jos saantoa mitataan samoilla menetelmillä kuin Harris *et al.* Nimittäin 1930-luvulla ei ollut vielä

käytössä nykyaikaisia (tai edes 1970-luvun aikaisia) menetelmiä molekyylien rakenteen määrittämiseen, niinpä Harris *et al.* totesivat pelkistuksen tapahtuneen kaikelle materiaalille mikä liukeni orgaanisiin liuottimiin pelkistuksen jälkeen, eli jättivät ainoastaan lämmön vaikutuksesta muodostuneen puuhiilen reaktion saannon ulkopuolelle.

Taulukossa 3 esiteltujen ligniinin pelkistykseen käytettyjen katalyyttien lisäksi ligniinin pelkistuksen mekanisme on tutkittu paljon malliainetutkimuksilla.<sup>41</sup> Malliaineiden pelkistyksillä pyritään selvittämään minkä ligniinin sidostyyppin katkaisemiseen tietty katalyytti osallistuu ja millä mekanismeilla ligniini pilkkoutuu.

## **5.4 Ligniinin hapettava pilkkominen**

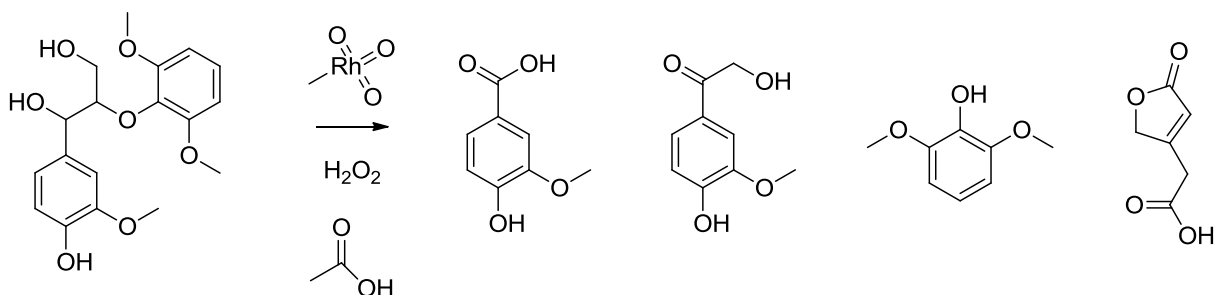
Ligniinin pelkistävä pilkkominen tähtää sen funktionaalisuuden vähentämiseen luomalla yksinkertaisempia fenoleita, kun taas ligniinin hapettava pilkkominen tähtää monimutkaisempien aromaattisten yhdisteiden eristämiseen ligniinistä. Nämä paljon funktionaalisuuksia sisältävät yhdisteet voivat toimia esimerkiksi monimutkaisempien molekyylien synteessin lähtöaineina tai miksei hienokemikaaleina sellaisenaan. Ligniinin hapettavaa pilkkomista voidaan katalysoida niin homo- kuin heterogeenisilläkin katalyyteillä. Näistä katalyyttisistä systeemeistä homogeeninen katalyyssi on paremmin esillä kirjallisuudessa ja on teollisuuden kannalta helpompi käsitellä kuin heterogeeniset katalyytit.

### **5.4.1 Ligniinin hapettava pilkkominen heterogeenisillä katalyyteillä**

Ligniinin pilkkomiseen tarkoitettuja heterogeenisiä katalyyttejä on käytetty jo kauan sellun valkaisemiseen sellutehtaissa. Jotta sellusta saadaan valkoista paperia, se täytyy valkaista ennen paperinvalmistusta. Yleisin pigmenttilähde sellussa on siihen eristysvaiheessa jäänyt ligniini, josta täytyy päästä eroon, jotta sellun väri vaalenee. Yksi tapa päästä eroon ligniinistä on pilkkoa ligniini pienemmiksi molekyyleiksi esimerkiksi heterogeenisillä metallikatalyyteillä, jolloin ligniini liukenee valkaisuliuokseen.

Yksi ligniinin pilkkomiseen käytetyistä heterogeenisistä metallikatalyyteistä esimerkiksi sellutehtaan jätevesistä on  $\text{TiO}_2$ , joka tarvitsee UV-valoa pilkkoakseen ligniiniä.<sup>42</sup> Muita UV-valolla aktivoituvia katalyyttejä on esimerkiksi  $\text{Ni/MgO}$ , jota käytetään ligniinin kaasuunnuttamiseen vedyksi, metaaniksi ja hiilidioksidiksi.<sup>43</sup>

Metyyliitrioksoerenium (MTO, kuva 8) on yksinkertaisin organometallikatalyytti, jossa hyödynnetään reniumia. MTO:n suosio luonnonaineiden hapetuksissa on kasvanut viime vuosina, koska MTO:a pidetään ympäristöystävällisenä hapettimena.<sup>44</sup> MTO yhdessä vetyperoksidin (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) kanssa hapettaa ligniinin malliaineet pienemmiksi molekyyleiksi noin 10 % saannolla.<sup>45</sup>



**Kuva 8:** Ligniinin β-O-4 malliaineen hapetus MTO:lla

#### 5.4.2 Ligniinin hapettava pilkkominen homogeenisilla katalyyteillä

Ligniinin hapetus homogeenisilla katalyyteillä on ehkä lupaavin menetelmä hienokemikaalien tekemiseksi ligniinistä. Homogeeniset katalyytit tarjoilevat tutkijoille mahdollisuuksia muokata katalyytin ligandia halutun käyttökohteen mukaan. Ihanteellisinta olisi, että katalyytti osallistuu vain ja ainoastaan tietyn sidoksen katkaisemiseen ligniinipolymeerissä, jolloin lopputuotteita olisi helppo kontrolloida eikä prosessiin syötetyn biomassan laadulla olisi niin suurta merkitystä. Tämä tietysti vaatii katalyytiltä selektiivisyyden lisäksi varmatoimisuutta erilaisissa olosuhteissa. Monia selektiivisiä hapetinsysteemejä ligniinin ja sen malliaineiden hapetuksiin on käsitelty kirjallisuudessa laajalti.<sup>1</sup>

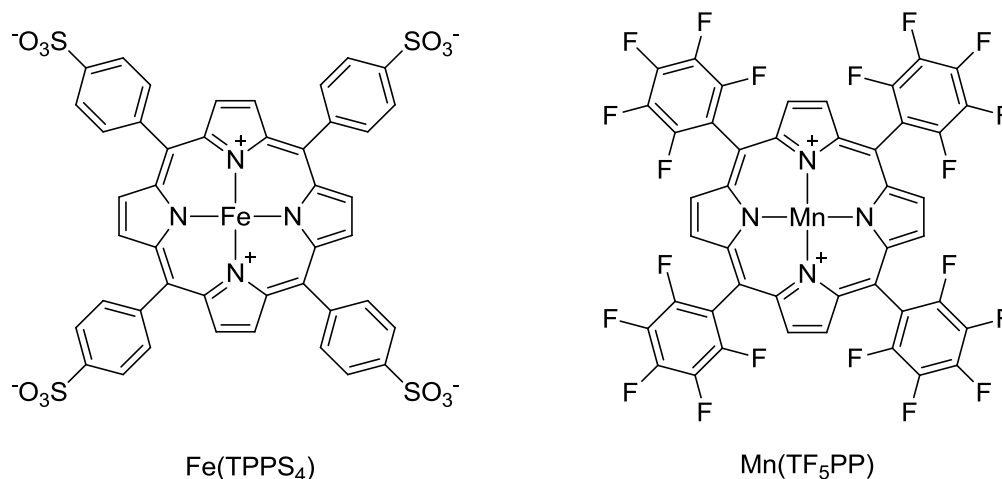
Ligniinin pilkkomiseen käytetyt katalyytit voidaan jakaa sen tyypin mukaan neljään luokkaan: metalliporfyriinit, metallisaleeniyhdisteet, polyoksometalaatit ja yksinkertaiset metallisuolakatalyytit. Seraavat neljä kappaletta käsittelevät näitä katalyyttejä ja niiden sovelluksia ligniinin pilkkomisessa.

#### 5.4.2.1 Metalliporfyriinit

Metalliporfyriinit muuttavat esimerkiksi hiilivetyjen kaksoissidoksia epoksideiksi, alkaaneiksi, aldehydeiksi tai alkoholeiksi.<sup>46</sup> Porfyriinirakenne on samankaltainen kuin klorofyllin tai hemoglobiinin hemiryhmän rakenne. Porfyriinistä voidaan valmistaa monenlaisia biomassan hapetukseen soveltuvia metallikatalyyttejä, joiden metallikationi voi olla esimerkiksi Fe, Mn, tai Co-ioni. Meunier<sup>46</sup> julkaisi vuonna 1992 kokooma-artikkelin porfyriinikatalyyteistä ja niiden reaktioista.

Metalliporfyriinien ensimmäiset ligniinin pilkkomiseen liittyvät tutkimukset ovat olleet sellun valkaisuun tähtääviä tutkimuksia. Niissä katalyytin tehoa on arvioitu sen mukaan kuinka hyvin ne deprotonoivat ligniiniä ilman, että selluloosaa pilkkoutuu.<sup>47</sup> Viime aikoina kiinnostus selektiiviseen ligniinin pilkkomiseen on kasvanut, sillä kun ligniinistä valmistetaan arvokkaampia materiaaleja on tärkeää, että ligniinin sidokset katkeavat hallitusti.

Porfyriinikatalyyteistä voidaan valmistaa hyvin paljon erilaisia ligandin ja metallikatalyytin kombinaatioita, esimerkiksi käyttökohteesta riippuen voidaan valita hydrofobinen tai -fiilinen ligandi, jotta katalyytti pääsee hyvin kosketuksiin hapetettavan rakenteen kanssa (kuva 9). Metalliporfyriinien tiedetään hapettavan ligniinin malliaineiden  $\beta$ -O-4 sidoksia pilkkovan niitä pienemmiksi yksiköiksi<sup>48</sup>, mutta ligniinin konversiota pienemmiksi yksiköiksi ei ole raportoitu.



**Kuva 9:** Kaksi ligniinin malliaineiden hapettamiseen käytettyä metalliporfyriinikatalyyttiä



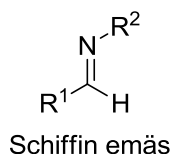
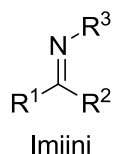
Julkaisujen puute ligniinin selektiivisestä hapetuksesta metalliporfyriineillä herättää kysymyksen, että jos metalliporfyriinit hapettavat ligniinin malliaineita, eli ligniinin kemiallisen rakenteen malleja, mikseivät ne hapeta ligniiniä. On mahdollista, että metalliporfyriinit eivät ole kyllin varmatoimisia heterogeenisen ja vaihtuvalaatuksen ligniinin hapettamiseen.

Metalliporfyriinit ovat itsekin herkkiä hapettumaan hapettavissa olosuhteissa. Jos systeemiin, jossa on metalliporfyriinejä, lisätään esimerkiksi happea tai vetyperoksidia porfyriinin hyvin konjugoitu pyrrolirengasrakenne hapettuu inaktiiviseen  $\mu$ -oxo muotoon. Tätä hapettumista voidaan kuitenkin vähentää lisäämällä porfyriiniligandiin bentseenirenkaita ja/tai kloorisubstituentteja, jolloin pyrrolirenkaiden steerinen este kasvaa, eikä hapetusta tapahdu yhtä helposti.<sup>49</sup> Kloorisubstituentit porfyriiniligandissa myös parantavat katalyytin tehokkuutta muuttamalla varauksen jakautumista enemmän molekyylin reunoille. Sama efekti saadaan aikaiseksi myös esimerkiksi fluoro- ja sulfonaattiryhmillä.<sup>50</sup>

Metalliporfyriinit ovat katalyytteinä kalliita, eikä niiden kierrätettävyys nykyisillä ligandeilla ole kummoisella tasolla. Kovan hinnan ja huonon kierrätettävyyden lisäksi katalyytin kulumisen reaktiossa tekee metalliporfyriineistä toistaiseksi huonon katalyytin teollisille prosesseille biomassan pilkkomiseen. Jos ligandien kehittyminen jatkuu ja metalliporfyriinikatalyyttien ominaisuuksia saadaan parannettua jatkossakin, voivat nämä katalyytit tarjolla hyvän selektiivisen vaihtoehdon biomassan, erityisesti ligniinin pilkkomiselle.

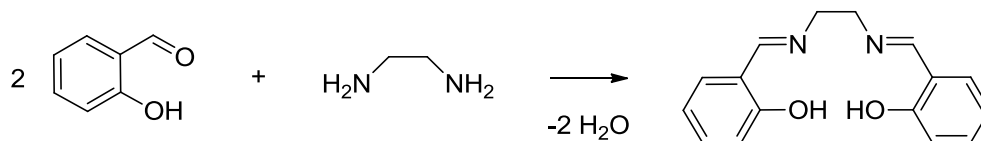
#### 5.4.2.2 Metallisaleenikatalyytit

Saleeniyhdisteitä käytetään ligandeina organometallikatalyyteissä. Saleeniyhdisteet sisältävät kaksi imiininkaltaista Schiffin emästä, joihin metallikationi on koordinoitu. Schiffin emäkset ovat molekyylejä, jotka sisältävät atsometiinifunktionaalisuuden (kuva 10). Atsometiini sisältää imiinin, joka on hyvin konjugoitunut ja tämän takia pysyvä.



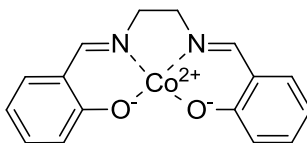
**Kuva 10:** Imiinin ja sitä muistuttavan Schiffin emäksen yleisrakenne

Yksinkertaisin saleeniyhdiste on *N,N'*-bis(salisylideeni)etyleenidiamiini, jota kutsutaan yleensä saleeniksi. Saleenia valmistetaan salisyylialdehydistä ja etyleenidiamiinista (kuva 11).



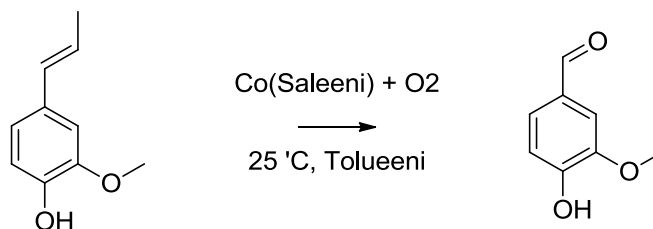
**Kuva 11:** Saleenin valmistaminen salisyylialdehydistä ja etyleenidiamiinista

Saleenista tehdään katalyyttisesti aktiivinen antamalla sen reagoida siirtymämetallin, esimerkiksi  $\text{Co}^{2+}$ -ionin kanssa. Koboltti-ioni koordinoituu typen ja hapen vapaisiin elektronipareihin, jolloin saadaan kobolttsaleeni ((Co(saleeni)), kuva 12).



**Kuva 12:** Kobolttsaleeni

Kobolttsaleenin katalyyttinen teho perustuu sen kykyyn muodostaa komplekseja molekulaarisen hapen ja peroksidien kanssa. Radikaaleja havaitsevalla elektroni-spin resonanssimittauksilla on todettu, että yhdessä molekulaarisen hapen kanssa kobolttsaleeni aktivoi hapen ja hapettaa yksinkertaiset ligniinin malliaineet pienemmiksi yksiköikseen hallituilla radikaalireaktioilla.<sup>51</sup> Kobolttsaleenilla voidaan hapetuttaa ligniinin malliainetta isoeugenolia matalassa lämpötilassa, happi-ilmakehässä vanilliiniksi 50 % saannolla (kuva 13).<sup>52</sup>

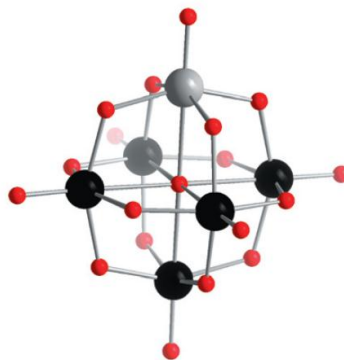


**Kuva 13:** Isoeugenolin hapetus vanilliiniksi<sup>52</sup>

Verrattuna metalliporfyriineihin metallisaleeniyhdisteet ovat monesti halvempia, helpompia valmistaa ja verrattain stabiileja. Kuten metalliporfyriinejä, metallisaleeniyhdisteitä voidaan muokata erilaisen liukoisuuden saavuttamiseksi esimerkiksi liittämällä bentseenirenkasiin sulfonaatti- tai alkyyliryhmiä. Ligniinin hapetuksia metallisaleeniyhdisteillä ei ole kirjallisuudessa juurikaan esitelty, vaan tutkimukset keskittyvät malliainereaktioihin.

#### 5.4.2.3 Polyoksometalaatit

Polyoksometalaatit (POM) ovat moniatomisista anioneista, jotka koostuvat kolmesta tai useammasta transitiometallin oksianionista. Nämä oksianionit muodostavat muiden ohella oktahedraalisia rakenteita (kuva 13). Polyoksometalaatteja on kahdentyyppisiä: isopolyanioneja ja heteropolyanioneja. Isopolyanionit ovat yleisrakenteeltaan  $M_xO_y^{m-}$ , jossa  $M = \text{Mo, W}$  tai harvemmin  $\text{V, Nb}$  tai  $\text{Ta}$ . Heteropolyanionit sisältävät lisäksi yhden tai useamman heteroatomia, esimerkiksi piitä. Kuvassa 14 mustat pallot ovat molybdeeni- ja punaiset pallot happiatomeja.<sup>53</sup>



**Kuva 14:** Polyoksometalaatin Lindqvist-muoto  $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ ,<sup>54</sup>

Polyoksometalaatit ovat varmatoimisia katalyyttejä erilaisissa olosuhteissa ja tarjoavat robustin vaihtoehdon biomassan hapettavalle pilkkomiselle. Yksi tärkeä piirre, joka tekee polyoksometalaateista hyviä katalyyttejä on, että niiden metalli-ionit ovat korkeimmalla mahdollisella hapetusasteellaan. Tällöin ne toimivat eräänlaisena elektronivarastona systeemissä. Toiseksi, polyoksometalaatin rakennetta voidaan muokata hapetettavan kohdemolekyylin mukaan vapaasti, sillä liukoisuuden systeemiin määrittää pääasiassa katalyytin kationi.<sup>53</sup>

POM:sta saadaan vesiliukoinen tekemällä siitä kalium-, natrium- tai ammoniumsuola. tert-Butyyliammoniumsuola tekee POM:sta liukoisen joihinkin poolisiin orgaanisiin liuottimiin ja pinta-aktiiviset kationit saavat POM:t liukenemaan poolittomiin orgaanisiin liuottimiin. Gaspar *et al.*<sup>53</sup> kirjoitti vuonna 2007 kokooma-artikkelin POM:n käytöstä sellun valkaisussa, mutta POM:a on käytetty myös katalysoimaan ligniinin pilkkoutumista arvokkaiksi kemikaaleiksi.<sup>55</sup> Sellun valkaisussa POM katalyytit ovat niin tehokkaita, että tarvittaessa niillä voidaan hapettaa ligniini lähes täydellisesti hiilidioksidiksi.<sup>56</sup>

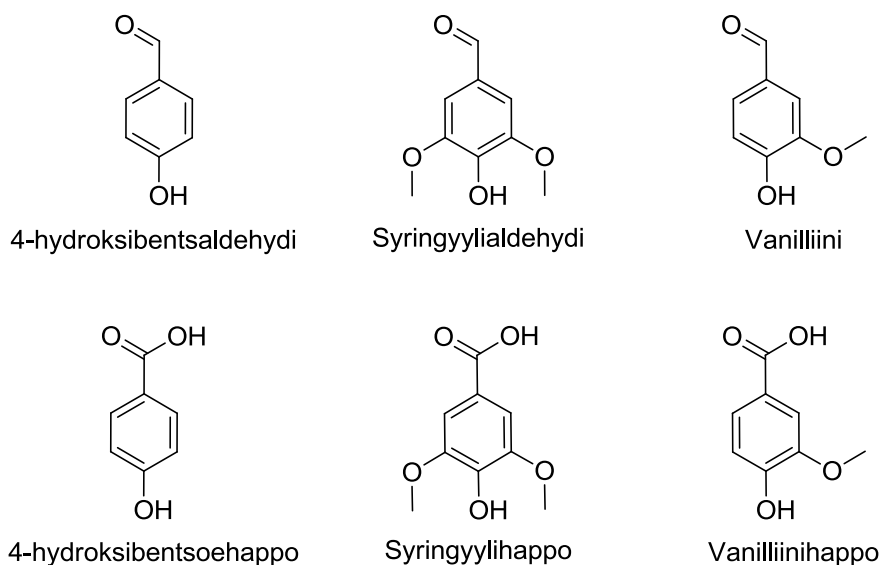
Voitl ja Rohr<sup>55</sup> käyttivät polyoksometalaattia ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ) hapettamaan Kraft ligniiniä pienemmiksi aromaattisiksi molekyyleiksi kuten vanilliiniksi ja metyleenivanilliiniksi. Hapetukset tehtiin hapen läsnä ollessa ja POM oli valittu siten, että sen pelkistymispotentialiaali on riittävän suuri hapettamaan ligniiniä, mutta riittävän pieni, jotta happi voi uudelleenaktivoida katalyytin.

Hapetuksessa käytettiin myös radikaalisieppareita estämään depolymerisoituneen ligniinin kondensoitumista. Hapetus suoritettiin vedessä, mutta radikaalisieppareiden tehoa parannettiin lisäämällä veden sekaan metanolia ja etanolia, jolloin sekä hapetuksen teho parani, että uudelleenpolymeroituminen saatiin hallintaan. Metanolin sanottiin olevan tärkeässä roolissa ligniinin kondensaatioreaktioiden estämisessä muodostamalla  $\cdot\text{CH}_3$  ja  $\cdot\text{OCH}_3$  radikaaleja, jotka terminoivat ligniiniradikaalien reaktioita. Vanilliinin ja metyleenivanilliinin saanto oli yhteensä parhaimmillaan 5 m-% kuivasta Kraft ligniinistä.<sup>55</sup>

#### 5.4.2.4 Metallisuolakatalyytit

Myös yksinkertaisia metallikatalyyttejä on käytetty katalysoimaan ligniinin hapetusta hapen vaikutuksesta pienemmiksi yksiköiksi. Hiilivetyjä on hapetettu jo pitkään metallikatalyytein, ja ligniini aromaattisten hienokemikaalien lähteenä on looginen jatkumo metallikatalyyttien sovelluksille. Kuten muutkin menetelmät ligniinin hapetuksille, myös metallisuolakatalyyttejä tutkittiin alun perin ligniinin hajottamiseksi sellutehtaiden jätevesistä tai sellun valkaisemiseen. Nykyisin metallikatalyyttisillä hapetuksilla tähdätään ligniinin hallittuun pilkkoutumiseen hienokemikaalien kehittämiseksi.

Partenheimer<sup>57</sup> hapetti ligniiniä ja sen malliaineita koboltti-, mangaani- ja zirkoniumasetaatin lisäksi vetybromidilla etikkahapon vesiliuoksissa. Ligniinin hapetuksen tuotteista tunnistettiin kaasukromatografi-massaspektrometrilla (GC/MS) 18 eri tuotetta, joista osa on esitetty kuvassa 15. Saantoja ei ilmoitettu.



**Kuva 15:** Eräitä ligniinin metallikatalyyttisen hapetuksen tuotteita<sup>57</sup>

Metalli- ja bromikatalyyttien käyttäminen ligniinin hapetuksessa pienemmiksi yksiköiksi omaa poikkeuksellisen vahvan potentiaalin ligniinin teollista pilkkomista ajatellen. Näitä katalyyttejä käytetään teollisessa mittakaavassa aromaattisten hiilivetyjen hapetuksessa tereftalaattihapon valmistuksessa, joten prosessiin käytettävät teolliset laitteistot ovat jo valmiiksi optimoituja korroosion, liuotinten kierrätettävyyden ja sekoituksen osalta.<sup>57</sup>

Villar *et al.*<sup>58</sup> käyttivät Cu(II) ja Co(II) katalyyttejä katalysoimaan lehtipuun Kraft ligniinin hapetusta pienemmiksi osasikseen hapen läsnä ollessa. Tuotteeksi saatiin samoja tuotteita kuin kuvassa 15, vanilliinia, vanilliinihappoa, syringyyialdehydiä ja syringyylihappoa. Cu(II) ja Co(II) katalyyttien sitominen aluminaan auttoi ligniinin hapetuksessa ja vaikuttivat tuoteseokseen vähentäen aldehydien saantoa, mutta lisäten muiden pienen molekyyli­massan tuotteiden saantoa.<sup>58</sup>

## 6. Reaktiot ligniinin hydroksyyliiryhmille

Ligniini sisältää sekä primäärisiä, sekundäärisiä, että fenolisia hydroksyyliiryhmiä. Kraft ligniinin hydroksyyliiryhmien määrä vaihtelee ligniinin lähteen ja eristystavan mukaan, mutta luvut ovat suuruusluokaltaan taulukon 4 mukaisia<sup>59</sup>.

**Taulukko 4:** Kraft ligniinin hydroksyyliiryhmien määrät<sup>59</sup>

	Kraft ligniinin hydroksyyliiryhmien määrä (mmol/g)	
	Fenolisia	Alifaattisia
Havupuuligniini	3,8	2,4
Lehtipuuligniini	3,2	1,1

Ligniinin hydroksyyliiryhmille voidaan tehdä samoja reaktioita kuin hydroksyyliiryhmille yleensäkin. Kuitenkin ligniinin primääriset ja sekundääriset hydroksyyliiryhmät ovat vaikeita saada reagoimaan johtuen steerisistä esteistä, ligniinipolymeerin jäykkyydestä ja huonosta liukoisuudesta. Lisäksi hydroksyyliiryhmien määrä ligniinissä on pieni, mistä johtuen ligniinipolymeerin ominaisuudet muuttuvat vain vähän hydroksyyliiryhmien derivatisoimisen jälkeen.

Fenoliset hydroksyyliiryhmät ligniinissä ovat reaktiivisempia kuin primaariset ja sekundaariset hydroksyyliiryhmät. Fenolisten hydroksyyliiryhmien  $pK_a$  on paljon matalampi kuin primaaristen ja sekundaaristen hydroksyyliiryhmien, joten fenoliset hydroksyyliiryhmät deprotonoituvat miedommilla emäksillä kuin primaariset ja sekundaariset hydroksyyliiryhmät. Deprotonoitu fenolinen hydroksyyliiryhmä (fenolaatti) on hyvä nukleofiili ja reagoi helposti esimerkiksi metyylijodidin (MeI) tai etikkahappoanhydridin kanssa muodostaen uusia rakenteita.

Hydroksyyliiryhmille tehdyt reaktiot voivat muuttaa ligniinin kykyä muodostaa vetysidoksia, esimerkiksi hydroksyyliiryhmien metylointi muuttaa ligniinin ominaisuuksia juuri vetysidosten muodostumisen ehkäisemisen kautta.<sup>59</sup>

## 6.1 Ligniinin fenolisten hydroksyyliiryhmien metylointi

Ligniinin fenoliset hydroksyyliiryhmät voidaan metyloidä selektiivisesti dimetyylisulfaatilla NaOH:ssa.<sup>59</sup> Sadeghifar *et al.*<sup>59</sup> metyloivat lehtipuun Kraft ligniiniä metyylijodidilla ja dimetyylisulfaatilla. Näistä kahdesta dimetyylisulfaatti oli huomattavasti efektiivisempi ja selektiivisempi fenolisia hydroksyyliiryhmiä kohtaan. Samassa tutkimuksessa ligniiniä derivoitiin propyleenioksidilla, jonka myös huomattiin olevan selektiivinen ligniinin fenolisia hydroksyyliiryhmiä kohtaan.

Cui *et al.*<sup>60</sup> mittasivat oksypropyloinnin ja metyloinnin vaikutusta ligniinin lämmönkestoön. Yleensä kun polymeeri lämmitetään lasisiirtymälämpötilaansa ja jäähdytetään, lasisiirtymälämpötila kasvaa kun sitä seuraavan kerran kuumennetaan. Derivoimattoman Kraft ligniinin  $T_g$  oli 180 °C sen jälkeen kun sitä oli lämmitetty 60 min ajan 20 °C lasisiirtymälämpötilaansa korkeammassa lämpötilassa kun se ennen käsittelyä oli 153 °C. Oksypropyloidun Kraft ligniinin  $T_g$  oli saman käsittelyn jälkeen 146 °C kun se oli ennen lämpökäsittelyä 128 °C. Mielenkiintoista oli se, että metyloidun ligniinin lasisiirtymään lämmittäminen ei vaikuttanut, vaan sen  $T_g$  oli ennen ja jälkeen lämpökäsittelyn 128 °C.<sup>60</sup>

Kuumennettaessa ligniiniä lähelle sen lasisiirtymälämpötilaa fenoliset hydroksyyliiryhmät muuttuvat fenolaattiradikaaleiksi ja kondensoituvat muodostaen uusia 5-5' ja 4-O-5' rakenteita. Nämä uudet rakenteet johtavat lopulta siihen, että kuumennetun ligniinin moolimassa kasvaa. Kun derivoimatonta Kraft ligniiniä lämmitettiin 20 min ajan 20 °C sen lasisiirtymälämpötilan ( $T_g = 153$  °C) yläpuolella sen moolimassa 70-kertaistui. Ennen kuumennusta moolimassa oli 7800 g/mol kun se kuumennuksen jälkeen oli 543000 g/mol.<sup>60</sup>



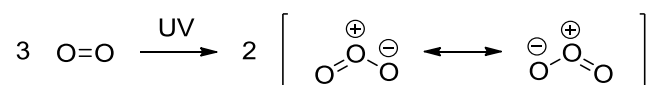
## 7. Ligniinin otsonointi

Otsonoinnin historia orgaanisessa kemiassa ulottuu aivan 1900-luvun alulle, jolloin C. D. Harries<sup>61</sup> tutki otsonin vaikutusta luonnonkumiin. Luonnonkumin käyttöikää rajoitti sen hapertuminen ja Harries halusi selvittää luonnonkumin rakennetta pilkkomalla sitä otsonilla, jolloin sen rakenne olisi helpompi selvittää.<sup>61</sup> Sitten otsonia on käytetty muun muassa sterilointiin, erilaisiin hapetuksiin, hajujen poistoon ja synteettisenä menetelmänä katkaisemaan kaksoissidoksia muun muassa aldehydeiksi ja ketoneiksi.<sup>62</sup> Otsonia on käytetty myös sellutehtaissa osana sellun valkaisua kloorivalkaisun vähentämiseksi.

Tässä kuudennessa kappaleessa käydään läpi otsonin muodostuminen ja rakenne, sen käyttö orgaanisessa kemiassa ja sellun valkaisussa. Lopuksi käsitellään delignifikaation lisäksi muita ligniinin reaktioita otsonin kanssa.

### 7.1 Otsoni

Otsoni (kuva 16) on happimolekyylin hapettunut muoto, O<sub>3</sub>. Otsonia syntyy yläilmakehässä kun UV-valo hajottaa dimolekulaarista happea muodostaen happiradikaaleja, jotka puolestaan reagoivat dimolekulaarisen hapen kanssa muodostaen otsonia. Otsonia on eniten stratosfäärissä noin 20-40 km korkeudella, mutta sielläkin sen konsentraatio yltää vain noin 2-8 ppm pitoisuuteen.



**Kuva 16:** Ilmakehän otsoni muodostuu hapesta UV-valon avulla

Elämän kehittymisen kannalta otsoni on näytellyt tärkeää roolia, sillä otsonikerros estää tehokkaasti erityisesti monille organismeille haitallisen UV-B säteilyn pääsyn maan pinnalle. Vaikka yläilmakehän otsoni osallistuukin elämän ylläpitämiseen maapallolla, se on hyvin voimakas hapetin ja siten haitallista monille alailmakehän eliöille erityisesti hengitettynä.

Otsonia voidaan valmistaa laboratorio-olosuhteissa monin keinoin. Yleisin käytetty menetelmä on koronapurkausputki, jossa sähkövirta hajottaa happea happiradikaaleiksi, joka

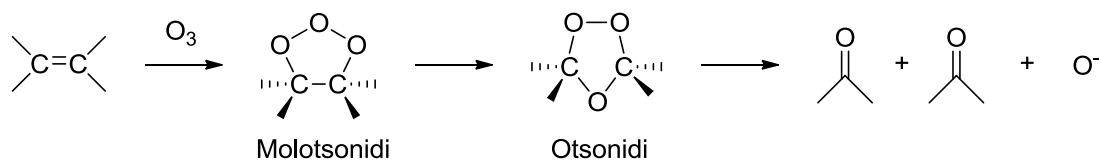
puolestaan reagoi ilman hapen kanssa muodostaen otsonia. Koronapurkausputkella voidaan päästä 3-6 % otsonipitoisuuksiin ilmassa eikä tämä menetelmä tarvitse toimiakseen lisähapetta, vaan tarvittava happi on ympäröivässä ilmassa.<sup>63</sup>

Toinen yleisesti käytetty menetelmä käyttää UV-valoa otsonin muodostamiseen samaan tapaan kuin otsonin muodostuminen luonnollisesti yläilmakerkeissä tapahtuu. UV-valolla tehty otsoni on halvempaa, mutta menetelmällä saavutetaan vain noin 0,5 % otsonipitoisuus ja jotkin laitteistot vaativat erillisen happisyötteen toimiakseen kunnolla.<sup>63</sup>

## 7.2 Otsoni orgaanisessa kemiassa

Otsoni on vakiintunut orgaanisen kemian menetelmiin pikkuhiljaa 1900-luvun alusta lähtien. Nykyisin laboratoriossa, jossa tehdään synteesiä on hyvin usein laitteistot otsonointia varten. Otsoni hapettaa hiili-hiili kaksoissidokset aldehydeiksi, ketoneiksi tai karboksyylihapoiksi. Myös muita yhdisteitä voidaan hapettaa otsonilla, esimerkiksi metalli-ionit hapettuvat korkeimmalle hapetusasteelle, typpiyhdisteet hapettuvat typen oksideiksi ja rikkiyhdisteet rikin oksideiksi.

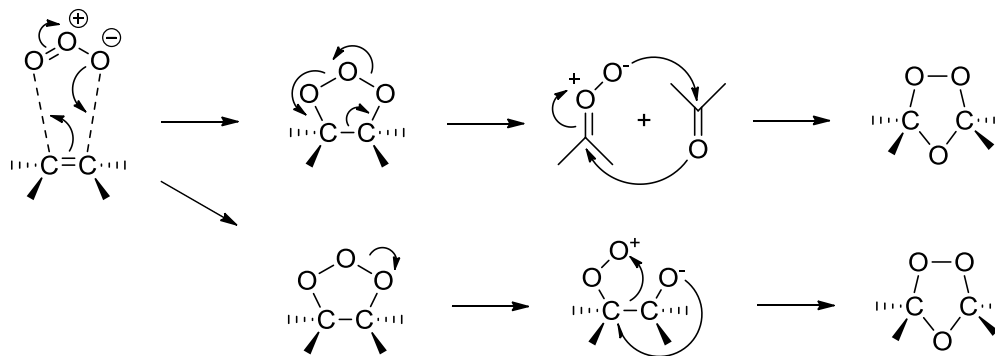
Kaksoissidoksen otsonointi tapahtuu kahden välivaiheen kautta. Otsoni reagoi kaksoissidoksen kanssa muodostaen ensin molotsonidin, jonka jälkeen molotsonidi toisiintuu otsonidiksi (kuva 17). Otsonidi on mahdollista eristää, mutta se on hyvin labiili ja sisältää suuren määrän happea, mikä tekee siitä räjähdysherkän.<sup>62</sup> Jos otsonointi tehdään pelkistävässä olosuhteissa, otsonidi hajoaa kahdeksi aldehydiksi tai ketoniksi, hapettavat olosuhteet antavat karboksyylihappoja.



**Kuva 17:** Kaksoissidoksen hapettuminen molotsonidiksi, otsonidiksi ja yhä ketoneiksi

Rudolf Criegee selvitti ensimmäisenä otsonoinnin reaktiomekanismin molotsonidi- ja otsonidinälvaiheet 1960-luvun alussa. Tämän jälkeen Criegee-mekanismi on vahvistettu ja korjattu niin kutsuttuun yhtenäistettyyn muotoon, joka on todistettu oikeaksi muun muassa

$^{17}\text{O}$ -NMR-kokein.<sup>63</sup> Otsonin liittymisen kaksoissidokseen on ehdotettu tapahtuvan 1,3-dipolaarisella additiolla, mutta mekanismi ei ole saanut koko tiedeyhteisön hyväksyntää.<sup>64</sup> Otsonidin muodostumisen todennäköisimmät reaktiomekanismit on esitetty kuvassa 18.



**Kuva 18:** Molotsonidin muodostuminen 1,3-dipolaarisella additiolla ja otsonidin muodostuminen kahdella ehdotetulla mekanismilla<sup>63</sup>

### 7.3 Sellun valkaisu

Sellun valmistuksessa pyritään eroon mahdollisimman suuresta osasta ligniiniä ilman, että selluloosa pilkkoutuu. Keiton jälkeen selluloosan sekaan kuitenkin jää pieni määrä ligniiniä, joka aiheuttaa selluun kellertävän värin. Ikääntyessään kellertävä väri tummuu, minkä voi nähdä esimerkiksi vanhoissa sanomalehtipapereissa. Tämä jäännösligniini täytyy joko pilkkoa valkaisun yhteydessä tai sen värin muodostavat ryhmät, kromoforit, täytyy tuhota. Sellun valkaiseminen onkin tärkeä vaihe paperinvalmistuksessa, sillä ilman sellun valkaisua kaikki paperi olisi kellertävää jo tuoreena ja tummuisi entisestään ikääntyessään.<sup>9</sup>

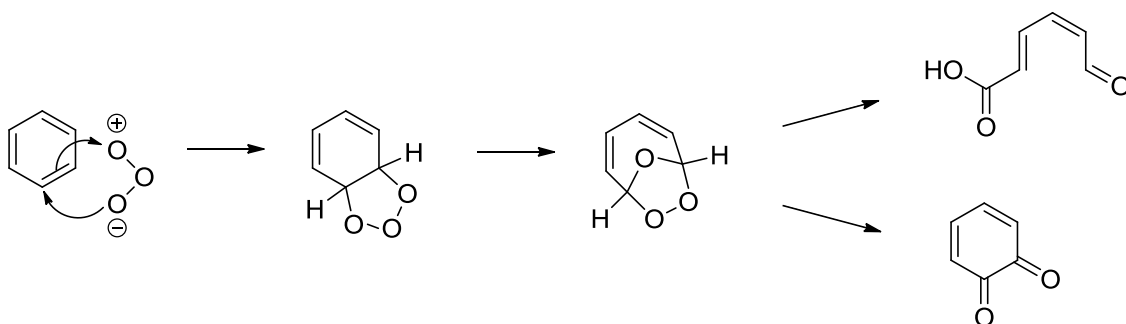
Alun perin sellun valkaisuun käytettiin natrium- tai kalsiumhypokloriittia, mutta 1930-luvulla kloorikaasu korvasi ne lähes täysin. Huoli ympäristövaikutuksista on kuitenkin johtanut kloorikaasun käytön vähentämiseen ja sen korvaamiseen klooridioksidilla. Valkaisun yhteydessä sellu käy läpi erilaisia valkaisusekvenssejä, joissa yhdistellään erilaisia valkaisukemikaaleja. Valkaisua, jossa ei käytetä kloorikaasua, kutsutaan ECF-valkaisuksi. Joillakin sellutehtailla on kokeiltu jopa täysin kloorittomia menetelmiä sellun valkaisuun (TCF-valkaisu).

Kloorittomissa valkaisuissa hyödynnetään muun muassa hapen ja otsonin ligniiniä hapettavia ominaisuuksia, mutta myös ligniiniä pilkkovia katalyyttejä ja vetyperoksidia. Edellisissä kappaleissa esiteltiin monia katalyyttejä ja katalyyttisysteemejä ligniinin pilkkomiseksi. Monia näistä on tutkittu alun perin nimenomaan sellun valkaisuun soveltuvina katalyytteinä, mutta myös jätevesiin lisättävinä ligniiniä pilkkovina katalyytteinä.<sup>9</sup>

Ligniinin pilkkominen pienemmiksi yksiköiksi niin, että se liukenee keittoliemeen valkaisun yhteydessä, mutta hiilihydraatit eivät, perustuu sen hiilihydraatteja pienempään pelkistyspotentiaaliin. Ligniiniä pilkkovat katalyytit ja menetelmät ligniinin valkaisemiseksi tulee valita siten, että ne pystyvät pilkkomaan ligniiniä, mutta hiilihydraatit selviävät käsittelystä lähes ennallaan.<sup>9</sup>

## 7.4 Ligniinin otsonointi

Ligniinin heterogeenisuudesta johtuen sen otsonointi tuottaa monenlaisia tuotteita. Kuten edellä todettiin, otsoni katkaisee hiili-hiili kaksoissidokset muodostaen aldehydejä ja ketoneita. Otsoni pystyy myös toimimaan elektrofiilinä aromaattiselle nukleofiiliselle substituutiolle (kuva 19).<sup>9</sup>



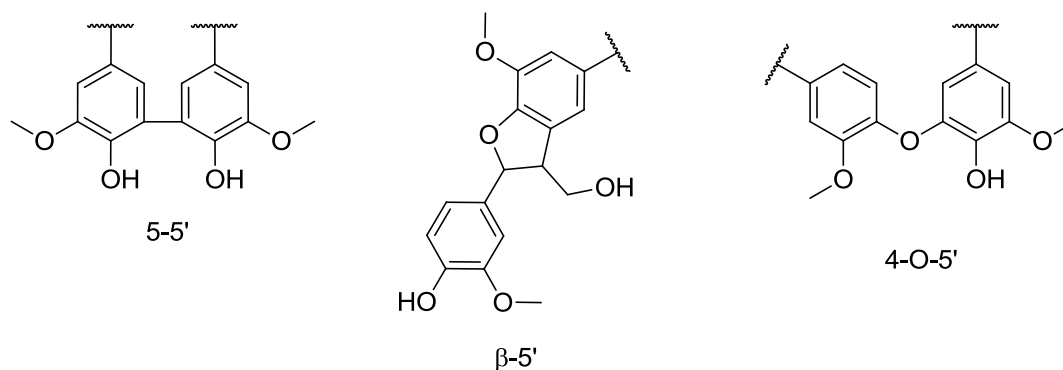
**Kuva 19:** Bentseenirenkaan nukleofiilinen aromaattinen substituutio otsonilla<sup>9</sup>

Bentseeni voidaan hapettaa myös katalysoidulla otsonoinnilla käyttäen Mn-alumina katalyyttiä. Myös Fe, Co, Ni, Cu ja Ag-metalleja voidaan käyttää katalysoimaan otsonointia, mutta Mn ylittää näistä korkeimpaan aktiivisuuteen. Hapetus voidaan tehdä kaasufaasissa, jolloin saadaan tuotteeksi CO ja CO<sub>2</sub> kaasua.<sup>65</sup>

Lehtipuuligniinin otsonointi emäksisissä olosuhteissa kasvattaa ligniinin karboksyylihappojen määrää ja nostaa suuren molekyyli­massan fraktion osuutta koko ligniinistä. Kun kraft ligniiniä otsonoidaan emäksisissä olosuhteissa, syntyy vetyperoksidianioneja ( $\text{HOO}^-$ ), vetyperoksidi- ( $\text{HOO}\cdot$ ) ja hydroksyyli­radikaaleja ( $\text{HO}\cdot$ ). Otsonoinnin alkuvaiheessa, kun seoksen pH on vielä korkea,  $\text{HOO}^-$  anioneita on eniten. Reaktioiden edetessä ligniinin karboksyylihappojen määrä nousee ja tätä myötä myös seoksen pH laskee. Joko tästä johtuen tai sattumalta tämän kanssa samaan aikaan vetyperoksidi- ja hydroksyyli­radikaalien määrä seoksessa nousee.<sup>66</sup>

Otsonoinnin yhteydessä muodostuneet radikaalit reagoivat ligniinin kanssa johtaen moniin reaktioihin, joiden mekanismeja on vaikea seurata ligniinin heterogeenisuudesta johtuen. Ligniinissä kuitenkin tiedetään tapahtuvan kaksoissidosten hapettumisia, aromaattisen renkaan aukeamisia, metoksiryhmien eliminaatiota, fenolisten hydroksyyli­ryhmien eliminaatioita ja karboksyylihappojen määrän kasvamista. Pienen molekyyli­massan fraktiot pilkkoutuvat entistäkin pienemmiksi ligniiniyksiköiksi johtuen niiden helpommasta hapettumisesta ja suuren molekyyli­massan fraktiot polymeroituvat radikaalireaktioiden ja kondensaatioreaktioiden kautta.<sup>66</sup>

Suurin osa ligniinin molekyyli­massan noususta tapahtuu pH alueella 8,1-8,7. Tällöin hydroksyyli­radikaalit ovat vallitsevana radikaalimuotona seoksessa. Uudet muodostuneet sidokset ovat  $\beta$ -5,  $\beta$ -6, 4-O-5' ja 5-5' kaltaisia kondensaatiotuotteita (kuva 20).<sup>66</sup>



**Kuva 20:** Emäksisissä olosuhteissa suoritettun ligniinin otsonoinnin yhteydessä muodostuneita kondensaatorakenteita<sup>66</sup>

## 8. Yhteenveto

Ligniinin hallittu muokkaus halutuiksi tuotteiksi on vaativa prosessi, eikä ligniinistä pystytä vielä tekemään halvalla arvokkaita kemikaaleja, vaikka malliaineilla reaktiot toimivatkin. Ligniinistä valmistettujen tuotteiden tulisi läpäistä nykyiset markkinat, mutta uusiutumattomista raaka-aineista valmistetut tuotteet ovat nykyisellään kestävämpiä ja halvempia kuin ligniinistä valmistetut.

Työssä esitellyt ligniinin muokkauksen menetelmät voisivat johtaa markkinoilla menestyviin tuotteisiin, jos tuotteen takana olisi tehokas markkinointikoneisto. Ligniinistä valmistettavan materiaalin ei välttämättä tarvitse olla ominaisuuksiltaan ylivoimainen markkinoilla nykyisin oleviin tuotteisiin, vaan riittää, että se toimii käyttötarkoituksessaan ja on ympäristöystävällinen vaihtoehto. Hajun poisto ja ligniinin kevyt kemiallinen muokkaus voisivat johtaa helposti uusiin materiaaleihin, joihin ligniiniä ei vielä ole keksitty soveltaa.

Ligniiniä on tutkittu jo pitkään, mutta vanhat tutkimukset ovat keskittyneet pitkälti ligniinin hajottamiseen sen sijaan, että siitä olisi kehitetty uusia markkinoilla menestyviä tuotteita. Viime aikoina ligniinin kemiallinen muokkaus on sen sijaan muodostunut eräänlaiseksi muoti-ilmiöksi sellutehtaiden yrittäessä parantaa kannattavuuttaan. Vaikka ligniini on vaikea polymeeri muokattavaksi, ei ligniinin kemiallisen muokkauksen viimeistä lukua ole varmasti vielä kirjoitettu.

## II. KOKEELLINEN OSIO

### 9. Johdanto

Ligniinille pystytään tekemään monenlaista kemiallista muokkausta, mutta halpoja, hinnaltaan kilpailukykyisiä ligniinipohjaisia tuotteita ei markkinoilla vielä ole paljoa. Jotta ligniinipohjainen tuote läpäisee nykyiset markkinat ja saavuttaa hyvän markkina-aseman tulee sen ominaisuuksien olla nykyisiä tuotteita paremmat tai hinnan tulee olla merkittävästi alhaisempi. Koska ligniini on monimutkainen polymeeri ja lähtökohtaisesti halpaa, kannattaa todennäköisesti keskittyä halpojen tuotteiden valmistamiseen ligniinistä.

Halpojen tuotteiden valmistamisessa ligniinistä ei kannata käyttää monimutkaista kemiaa eikä vaativia monivaiheisia synteesireittejä, kalliista reagensseista puhumattakaan. Monimutkaisissa synteeseissä tuotteen saanto jää usein pieneksi ja kemikaaleja kuluu paljon tuotteen eristykseen ja puhdistukseen. Tällöin tuotteen hinta täytyy asettaa korkeaksi, jotta valmistuskustannukset saadaan peitettyä. Myös monimutkaisen synteesin ympärille rakennettava teollisen mittakaavan laitteisto vaatii suuria investointeja, mitä ei kannata lähteä tekemään ellei ligniinipohjaisen tuotteen markkinat ole suuret ja tuotteesta saatava hinta korkea.

Tässä työssä käytettiin yksinkertaista kemiaa, halpoja reagensseja ja ympäristöystävällisiä menetelmiä ligniinin muokkaamiseksi. Tutkimus koostui kahdesta osasta; 1) ligniinin fraktioinnista orgaanisilla liuotinsysteemeillä ja 2) ligniinin otsonoinnista emäksisessä liuoksessa. Orgaaniset liuottimet valittiin siten, että ne ovat helposti kierrätettäviä, eivät aiheuta korroosiota ja tietysti soveltuvat ligniinin fraktiointiin. Otsonointi ei aiheuta ympäristöhaittoja eikä ole vaarallista teollisessakaan mittakaavassa oikein käytettynä.

## **10. Materiaalit ja menetelmät**

### **10.1 Materiaalit**

Käytetty ligniini oli hiilidioksidikuplituksella mustalipeästä erotettua LignoBoost kraft ligniiniä Stora Enson Sunilan sellutehtaalta. Työssä käytetyt liuottimet ja reagenssit tilattiin suurilta kemikaalitoimittajilta ja käytettiin sellaisenaan ilman ylimääräisiä puhdistuksia.

### **10.2 Liuotinfraktiointi**

Ligniiniä fraktioitiin tolueeni-metanoli seoksilla. Valmistettiin sarja liuoksia, joiden metanolipitoisuus tolueenissa oli 0, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, ja 100 prosenttia. Punnittiin ligniini (10 g) dekantterilasiin ja kaadettiin sekaan liuotinseos (100 ml). Sekoitettiin huolellisesti 2 h ajan huoneenlämmössä ja suodatettiin jäljelle jäänyt sakka büchnersuppilossa. Liuosfaasista haihdutettiin liuotin pyöröhaihduksella, jonka jälkeen sekä liuosfaasista että sakkafaasista saatu kiinteä ligniini kuivattiin ensin 40 °C kiertoilmaunissa yön yli, jonka jälkeen vakuuissa. Kuiva ligniini punnittiin ja kirjattiin saanto.

### **10.3 Ligniinin otsonointi**

Ligniini otsonoitiin Wedeco Modular 4 HC otsonigeneraattorilla (Xylem Water Solutions Hereford GmbH). Ligniini reagoi lähes kvantitatiivisesti otsonin kanssa kun O<sub>2</sub> syöttöpaine oli 1,5 bar, paine generaattorissa 1,5 bar, virtaus 15 l/h ja potentiometri asennossa 1. Käytetyillä asetuksilla valmistaja lupasi otsonin konsentraatioksi n. 32 g/m<sup>3</sup>. Kaikki laitteistoon käytetyt osat olivat teflonia tai lasia. Teflonletkun ja lasin liitoskohtaan voitiin käyttää kumi- tai silikonilettoa tiivistykseen.

Liuotettiin ligniini (1 g) 0,1 M NaOH:iin (100 ml) ja kaadettiin liuos pesupulloon. Johdettiin otsoni läpivientiputkella liuoksen pinnan alle ja huolehdittiin hyvästä sekoituksesta (Kuva 21). Ensimmäisestä reaktioastiasta otsoni johdettiin toiseen pesupulloon, jossa oli n. 2 % KI liuos (100 ml). KI liuoksen I<sup>-</sup> tuhosi ylimääräisen otsonin hapettumalla I<sub>2</sub>:ksi. Hapettuminen nähtiin liuoksen muuttumisena värittömästä oranssiksi.



Ligniini eristettiin tekemällä seos happamaksi 1 M HCl:lla (25 ml) ja sentrifugoimalla. Pestiin ligniini 1 M HCl:lla (120 ml) ja sentrifugoitiin. Kuivattiin ligniini 40 °C kiertoilmauunissa yön yli ja sen jälkeen vakuumissa.



**Kuva 21:** Laitteisto ligniinin otsonoimiseksi

#### 10.4 Kapillaarielektroforeesi (CE)

Ligniinin otsonoinnin aikana muodostuvien pienten orgaanisten happojen määrä mitattiin VTT:llä kapillaarielektroforeesilla (CE) Rovio *et al.*<sup>68</sup> ja Niemi *et al.*<sup>69</sup> luomalla menetelmällä. Mittaukset suoritettiin P/ACE MDQ kapillaarielektroforeesi-instrumentilla (Beckman-Coulter, Fullerton, CA, USA) ja UV-detektorilla. Mittauksessa käytettiin silikakapillaareja (Teknolab Trollåsen, Norja) joiden pituus oli 100/110 cm (efektiivinen mitta/koko mitta) ja sisähalkaisija 50  $\mu$ m. Elektrolyyttiliuoksena käytettiin 20 mM 2,3-pyratsiinidikarboksyylihappoa, 30 mM trisiiniä, 2 mM BaOH<sub>2</sub>, 0,5 mM heksametonium hydroksidia ja 2 M ureaa pH:ssa 8,06.

Näytteet injektoitiin 34,5 mbar paineessa (0,5 psi) 20 s ajan. Kapillaari ja näytteet olivat vakiolämpötilassa 15 °C. Käytettiin detektorin aallonpituutena 281 nm. Ennen mittausta kapillaarit huuhdeltiin käyttäen 0,1 M NaOH, 0,1 M HCl ja ionivaihdettua vettä 20 min ajan kullakin, jonka jälkeen elektrolyyttiliuoksella 5 min ajan. Analyysien välillä kapillaareja huuhdeltiin käyttäen 0,1 M HCl 3 min ajan, 0,1 M NaOH 1 min ajan ja elektrolyyttiliuoksella 5 min ajan, kukin 1380 mbar paineella (20 psi).

Ennen CE-mittauksia näytteet laimennettiin 1:10 20 mM NaOH:iin analyyttien ionisoitumisen helpottamiseksi. Näytteet analysoitiin myös ilman laimennusta. Standardit ja näytteet mitattiin kahdesti ja tulos laskettiin laimennetun ja laimentamattoman näytteen mittausten keskiarvosta. Analyysin lineaarinen alue oli 5-150 mg/l.

### **10.5 Kokoekskluusiokromatografia (SEC)**

SEC-mittaukset ligniininäytteiden moolimassan määrittämiseksi suoritettiin VTT:llä Waters HPLC laitteistolla emäksisellä ajoliuoksella (0,1 M NaOH) käyttäen MCX 1000 ja 100000 kolonneja ja UV-detektoria (280 nm). Moolimassajakauma, lukukeskimääräinen moolimassa ( $M_n$ ) ja massakeskimääräinen moolimassa ( $M_w$ ) laskettiin Empower 3 ohjelmalla käyttäen polystyreenisulfonaattia (Na-PSS) standardina (1370-130000 g/mol). Ligniini liuotettiin 0,1 M NaOH:iin konsentraatiolla 1 mg/ml ja suodatettiin (0,45 µm) ennen mittausta.

### **10.6 Termogravimetrinen analyysi (TGA)**

TGA mittaukset tehtiin Mettler Toledo TGA/SDTA851 laitteella. Kuivaa näytettä (5-10 mg) punnittiin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kippoon ja suljettiin reiällisellä kannella. Lämmitettiin näytettä 10 °C/min välillä 25-800 °C, N<sub>2</sub> virtaus 50 ml/min. Tulokset analysoitiin STAR<sup>e</sup> Softwarella (versio 9.01).

### **10.7 DSC-kalorimetria**

DSC-mittaukset suoritettiin TA instrumentsin DSC Q200 instrumentilla ja tulokset analysoitiin TA Instrument Explorer ohjelmalla (versio 2.8.2) Mittaukset suoritettiin punnitsemalla näyte (5-10 mg) alumiinikippoihin, joka suljettiin kannella. Mittauksessa käytettiin heat-cool-heat-menetelmää, jossa näytteen lämpöhistoria nollattiin ennen varsinaista mittausta. Näyte

lämmitettiin ensin TGA:lla määritettyyn, jokaiselle näytteelle ominaiseen hajoamislämpöön asti. Tämän jälkeen näyte jäähdytettiin 0 °C ja lämmitettiin uudelleen lähelle näytteen hajoamislämpötilaa. Hajoamislämpönä käytettiin lämpötilaa, jossa 5 % näytteestä on hajonnut. Lämmitysnopeus 10 °C/min, N<sub>2</sub> virtaus 50 ml/min.

## **10.8 TD-GC/MS**

Ligniinin matalassa lämpötilassa haihtuvat yhdisteet mitattiin VTT:llä termisellä desorptiolla (TD). Laitteistossa käytettiin Pyrolab pyrolysointiyksikköä (Pyrolab2000) johon yhdistettiin Varian 3800 kaasukromatografi (GC) ja Varian Saturn 2000 massaspektrometri (MS). Punnittiin 2,5 mg näytettä ja lämmitettiin 150 °C lämpötilassa 5 min ajan. Haihtuvat yhdisteet johdettiin GC-kolonneihin (J&W, DB-1701, 30 m x 0,25 mm, filmi 1 µm), jossa ne erottuivat. Kolonnin lämpötila oli aluksi 100 °C, josta sitä nostettiin 4 °C/min 265 °C:een ja pidettiin 18 min tässä lämpötilassa. Kaasun virtaus pidettiin vakiona 0,9 ml/min. Massaspekttrin detektorina käytettiin ioniloukkaa. Yhdisteet tunnistettiin käyttäen apuna kaupallista massaspektrikirjastoa Nist05.

## **10.9 FT-IR-spektrit**

Fouriermuunnetut infrapunaspektrit mitattiin Bruker Alpha p spektrometrilla ja spektrit analysoitiin OPUS 6.5 ohjelmistolla. Ennen mittausta näyte hienonnettiin ja kuivattiin huolellisesti.

## **10.10 <sup>31</sup>P-NMR mittaukset**

Mitattiin <sup>31</sup>P-NMR spektrit Varian Unity Inova 600 MHz spektrometrilla ja 5 mm moniydin näyteyksiköllä. Kvantitatiiviset <sup>31</sup>P-NMR spektrit mitattiin 45 ° pulssikulmalla, 10 s relaksaatioajalla, 1 s detektointiajalla 27 °C lämpötilassa.<sup>67</sup> Spektrit käsiteltiin MestReNova-ohjelmistolla (versio 8.1.4).

Ligniinin sekaan lisättiin 1 ml deutoitua kloroformia (CDCl<sub>3</sub>) korkillisessa vialissa. Lisättiin pyridiiniä (150 µl) ja sekoitettiin käyttäen Janke & Kunkel Vibrofix VF1 sekoitinta (2500 rpm). Lisättiin 200 µl 2-kloori-4,4,5,5-tetrametyyli-1,3,2-dioksofosfolaaia (2-Cl-TMDP) ja sekoitettiin kunnes ligniini oli täysin liennut. Lisättiin sisäistä standardia (125 µl, 0,08 M

CDCl<sub>3</sub>:ssa) *endo*-N-hydroksi-5-norborneeni-2,3-dikarboksimidiä (*e*-HNDI) ja sekoitettiin. Otettiin 700 µl näyte 5 mm NMR putkeen.<sup>70</sup>

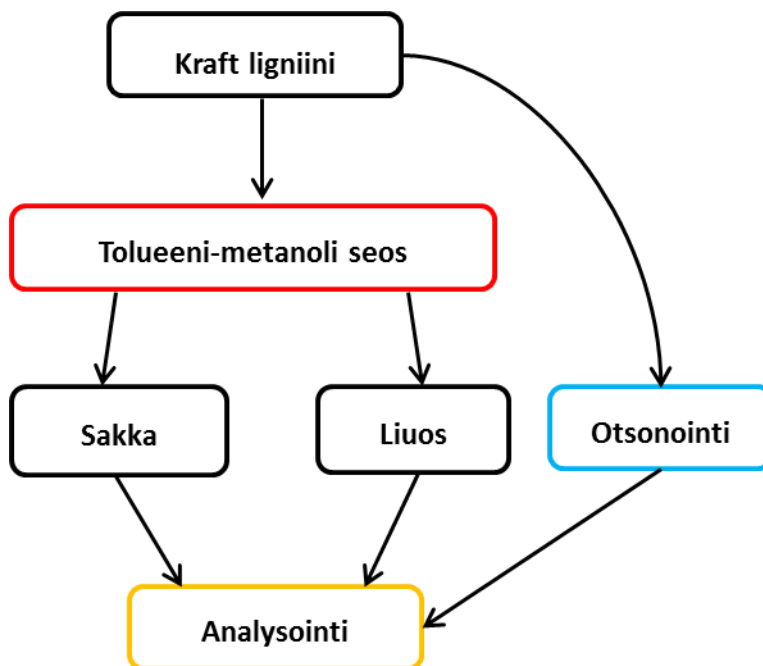
### 10.11 Näytteiden nimeäminen

Näytteet nimettiin siten, että numero näytteessä viittasi ligniinin fraktioimiseen käytetyn liuotinseoksen metanolin määrään prosentteina. Numero täydennettiin kirjaimella S (sakka) tai L (liuos) erottamaan fraktioinnissa sakaksi jääneet ja liuenneet fraktiot. Esimerkiksi fraktio 40S on sakkana pysynyt osa ligniinistä, jota on uutettu liuotinseoksella, jossa on 40 % metanolia tolueenissa.

Otsonoidut näytteet nimettiin ligniini-laadun nimellä, esim. KL (Kraft ligniini), O3 ja otsonointiajalla, esim. 15min. Näyte KL\_O3\_30min on siis fraktioimatonta Kraft ligniiniä, jota on otsonoitu 30 min ajan.

## 11. Tulokset ja pohdinta

Työn tarkoituksena oli lisätä tietämystä ligniinin liuotinfraktioinnista, ligniinin fraktioiden ominaisuuksista ja otsonoinnin vaikutuksesta ligniinin rakenteeseen ja hajuun (kuva 22).



Kuva 22: Työn kulku

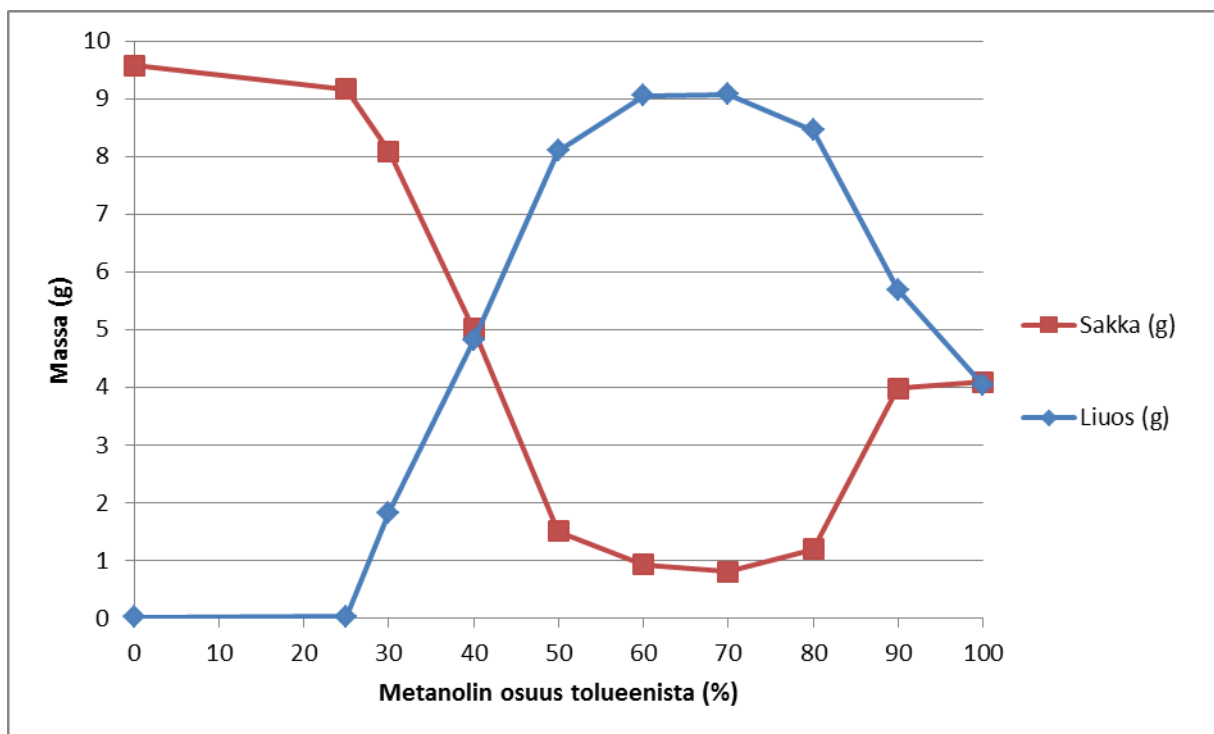
### 11.1 Liuotinfraktiointi

Orgaaniset liuotinsysteemit käyttäytyvät eri tavoin kuin liuotinsysteemiin käytetyt liuottimet erikseen, eikä liuotinsysteemin ominaisuuksia pystytä vielä ennustamaan luotettavasti pelkästään tiedoilla käytettävistä liuottimista. Esimerkkinä ioniset nesteet, jotka koostuvat kahdesta erimerkkisesti varautuneesta molekyylisestä ja kykenevät liuottamaan muun muassa puuta<sup>71</sup>. Ionisten nesteiden ominaisuuksia on vaikea ennustaa pelkästään tiedoilla anionista ja kationista.

Aiemmin Ropponen *et al.*<sup>72</sup> fraktioivat ligniiniä dietyylieetteri-asetoni seoksilla ja Mörck *et al.*<sup>73</sup> uuttivat ligniiniä ensin dikloorimetaanilla ja sitten metanolilla. Tässä työssä ligniinin fraktiointiin käytettiin tolueenia ja metanolia eri seossuhteissa. Taulukkoon 5 kerättiin fraktioinnin saannot ja niiden pohjalta tehtiin kuvaaja 23.

**Taulukko 5:** Ligniinin saannot uutettaessa tolueeni-metanoli seoksilla

MeOH %	0	25	30	40	50	60	70	80	90	100
Sakka (g)	9,58	9,17	8,09	5,01	1,51	0,92	0,80	1,19	3,98	4,09
Liuos (g)	0,01	0,03	1,82	4,81	8,11	9,06	9,08	8,46	5,69	4,03
Yhteensä (g)	9,59	9,20	9,92	9,83	9,60	9,98	9,88	9,65	9,67	8,12

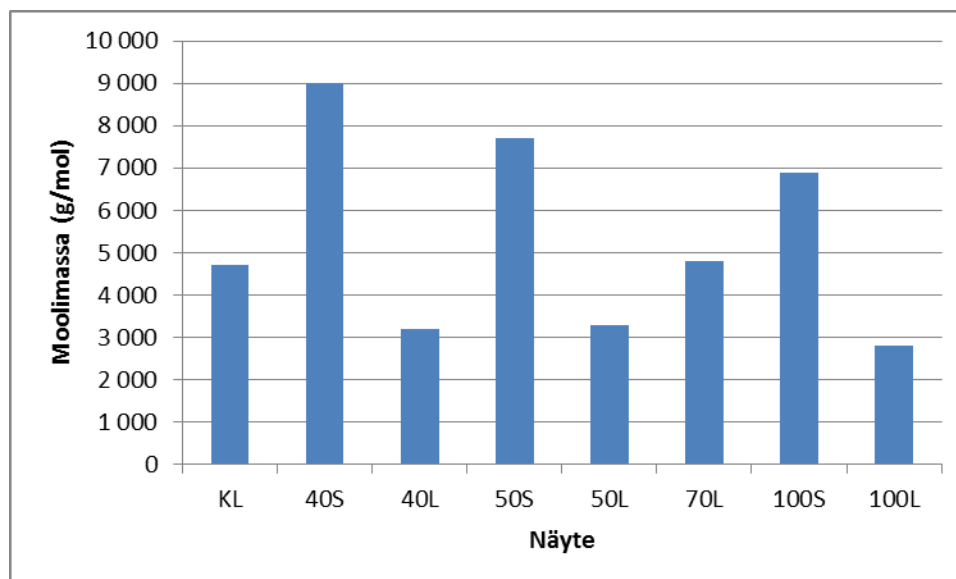


**Kuva 23:** Ligniinin liukoisuus tolueeni-metanoli seoksiin

Tolueeni oli puhtaana hyvin huono liuotin ligniinille. Edes seos, jossa oli 25 % metanolia tolueenissa, ei vielä liuottanut ligniiniä juuri lainkaan. Kun metanolin konsentraatiota tolueenissa kasvatettiin, alkoi ligniinin liukoisuus kasvaa nopeasti: 30 % metanolia tolueenissa liuotti ligniinistä n. 18 % ja 50 % metanolia liuotti ligniinistä jo yli 80 %. Parhaiten ligniini liukeni seokseen, jossa oli 70 % metanolia tolueenissa.

#### 11.1.1 Ligniinin fraktioiden moolimassamittaukset

Osasta ligniinin fraktioita mitattiin niiden moolimassat, jotta nähtäisiin, onko saostunut ja liuennut ligniini moolimassaltaan merkittävästi erilaista (kuva 24).

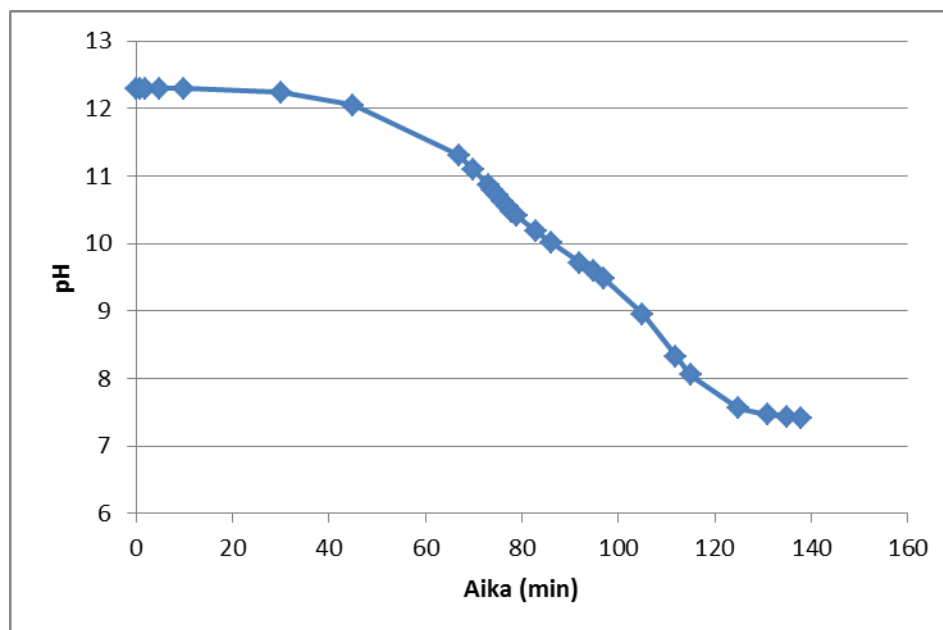


**Kuva 24:** Fraktioidun ligniinin moolimassoja

Mittauksista nähtiin, että suurimolekyyliomassainen ligniinin fraktio ei liennut yhtä hyvin tolueeni-metanoliseokseen kuin pienimolekyyliomassainen ligniinin fraktio. Sakaksi jääneet fraktiot (40S, 50S ja 100S) olivat molekyyliomassaltaan 7000-9000 g/mol luokkaa kun liuenneet fraktiot (40L, 50L, 70L ja 100L) olivat 3000-5000 g/mol luokkaa.

## 11.2 Ligniinin otsonointi

Emäkseen (0,1 M NaOH) liuotetun ligniinin otsonointi laski seoksen pH:ta otsonoinnin edetessä (kuva 25). Seoksen pH:n aleneminen johtui otsonoinnin aikana muodostuneista pienistä orgaanisista hapoista.

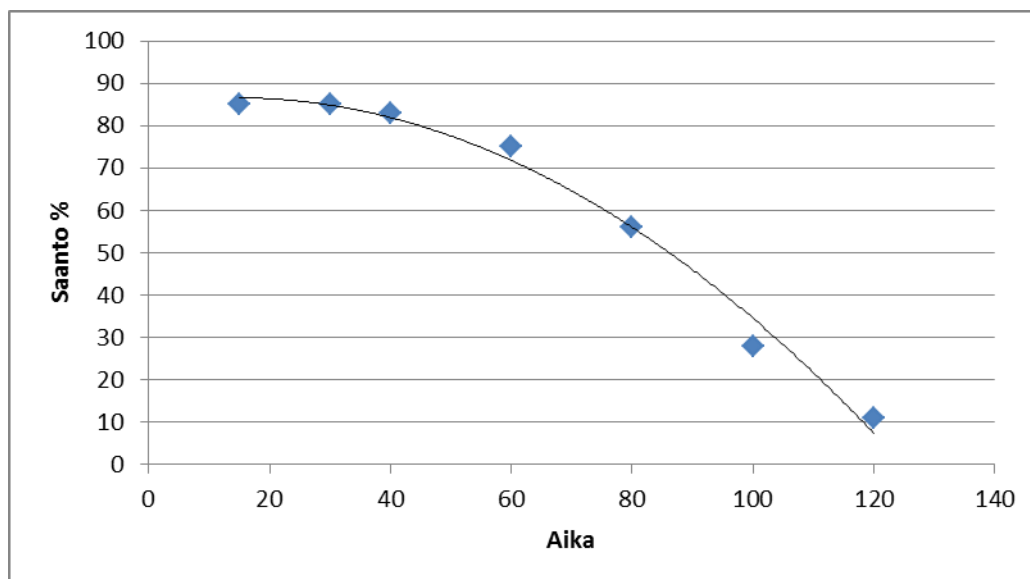


**Kuva 25:** Emäkseen liuotetun ligniinin seoksen pH:n muuttuminen otsonoitaessa

Seoksen pH:n alenemisessa oli nähtävissä kaksi vaihetta, joissa pH alkoi laskea nopeammin. Seoksen happamoituminen kiihtyi välillä pH=11-10 ja välillä pH=9-8. Happamoitumisen kiihtyminen välillä pH=11-10 voi selittyä fenolisten hydroksyyli ryhmien deprotonoitumisella ja sitä kautta protonien määrän lisääntymisellä liuoksessa. Välillä pH=9-8 tapahtuva pH:n lasku voi selittyä huonommin stabiloitujen fenolisten hydroksyyli ryhmien (kondensoituneet OH:t) deprotonoitumisella ja sitä kautta protonien määrän kasvulla liuoksessa.

Sen lisäksi, että otsonoinnin edetessä seoksen pH laski, pitkä otsonointiaika vaikeutti ligniinin eristämistä otsonoinnin jälkeen (kuva 26).





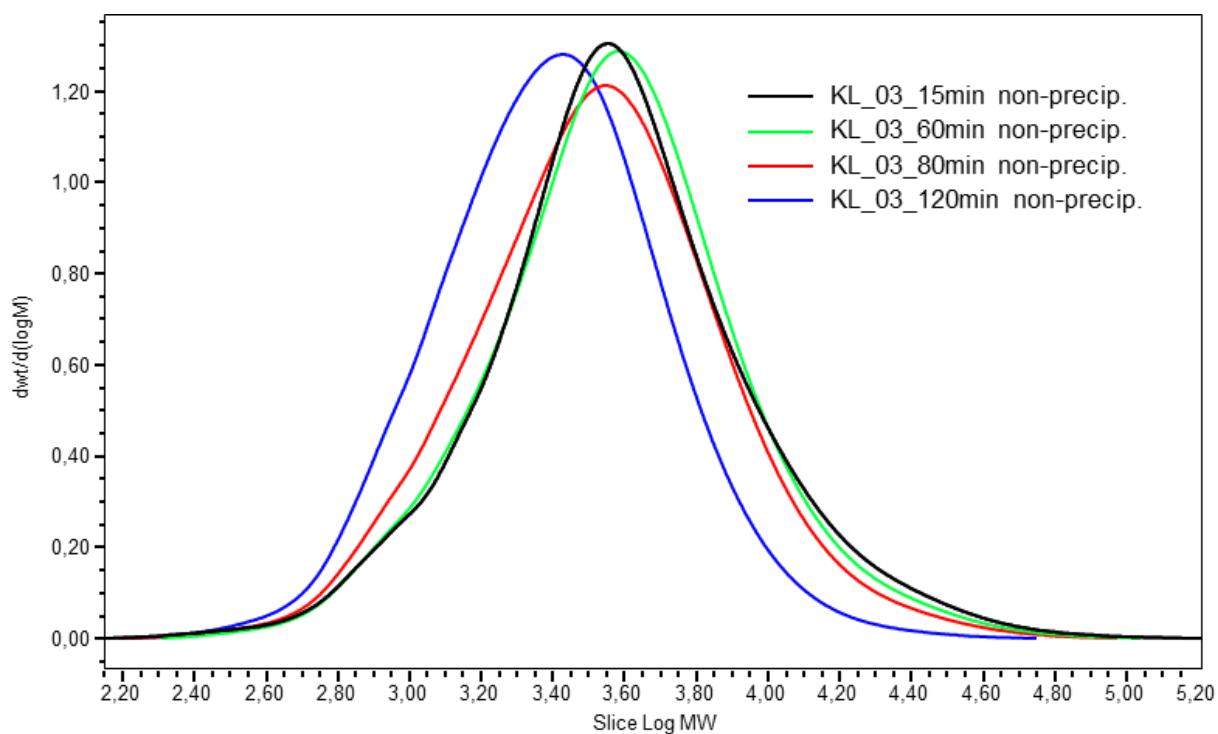
**Kuva 26:** Otsonoidun ligniinin saanto

Pitkän aikaa otsonoitu ligniini ei saostunut täysin 1 M HCl:lla, vaan osa jäi liuokseen eikä sedimentoitunut sentrifugilla. Tämä näkyy huonona eristyksen saantona. Ligniinin hajuun otsonointi vaikutti paljon, sillä jo lyhyt otsonointi (15 min) poisti ligniinin hajun lähes täysin.

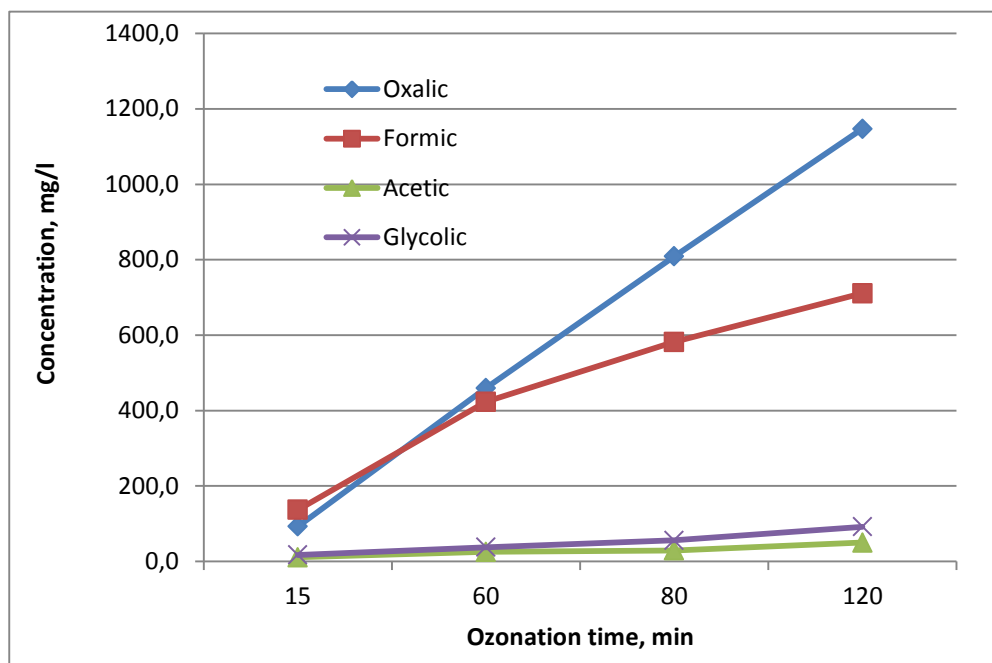
Saannon aleneminen ligniiniä otsonoitaessa johtui siitä, että osa ligniinistä pilkkoutui otsonoinnin aikana. Moolimassamittaukset (taulukko 6 ja kuva 27) ja CE-mittaukset (kuva 28) paljastavat ligniinin pilkkoutuneen ja muodostaneen pieniä orgaanisia happoja otsonoinnin aikana. Taulukkoon 6 kerättiin otsonoidun ligniinin moolimassamittausten tulokset näytteistä, joita ei eristetty otsonoinnin jälkeen, vaan mittaukset tehtiin suoraan otsonointiliuoksesta.

**Taulukko 6:** Saostamattoman otsonoidun ligniinin lukukeskimääräinen ja massakeskimääräinen moolimassa sekä polydispersiteetti-indeksi

Näyte	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	PD
KL_03_15min non-precip	2700	5700	2,1
KL_03_60min non-precip	2700	5300	2
KL_03_80min non-precip	2400	4800	2
KL_03_120min non-precip	1900	3300	1,7

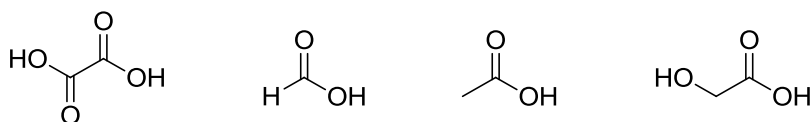


**Kuva 27:** Otsonoidun ligniinin moolimassajakaumat



**Kuva 28:** Pienten orgaanisten happojen määrät otsonoiduissa ligniineissä

Ligniinin otsonoinnin aikana muodostuneet pienet orgaaniset hapot, joista mitattiin tässä oksaalihappo, muurahaishappo, etikkahappo ja glykoli happo (kuva 29) johtivat pH:n alenemiseen. Hiiltä sisältävät hapot ovat peräisin ligniinin sivuketjuista ja niiden konsentraation kasvaminen otsonointiajan pidentyessä vihjaa ligniinin pilkkoutumisesta otsonoinnin aikana.

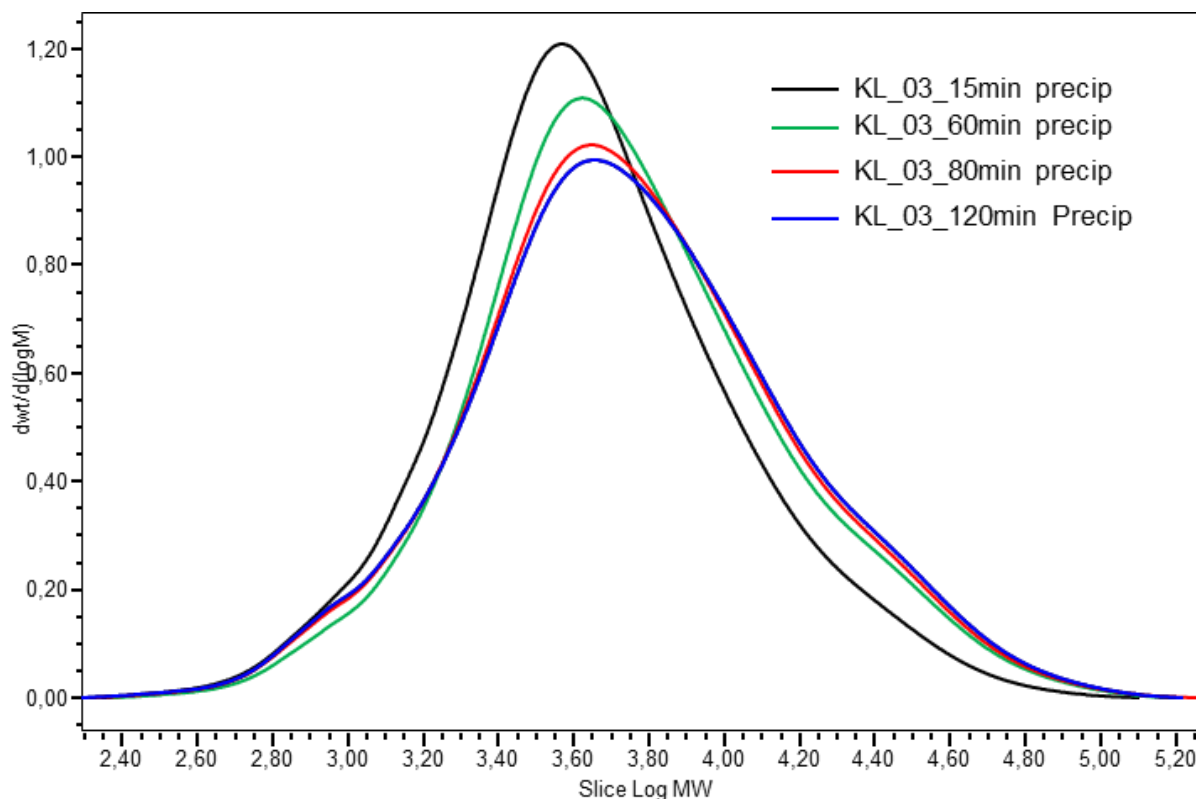


**Kuva 29:** Ligniiniä otsonoitaessa muodostuneet oksaalihappo, muurahaishappo, etikkahappo ja glykoli happo

Ligniinin otsonointi siis pilkkoi ligniiniä ja lisäsi täten ligniinin liukoisuutta otsonointiseokseen. Kuitenkin jopa 2 h otsonoiduista näytteistä pystyttiin saostamaan ligniiniä noin 10 % (kuva 26). Tämä eristetty 0,1 M NaOH:ssa otsonoitu ligniini osoittautui SEC-mittauksessa olevan sitä suuremman molekyylimassan tuotetta mitä enemmän ligniiniä oli otsonoitu (taulukko 7 ja kuva 30).

**Taulukko 7:** Otsonoidun ligniinin saostettujen näytteiden molekyylimassat

Näyte	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	PD
KL_03_15min precip	3100	6800	2,2
KL_03_60min precip	3700	8900	2,4
KL_03_80min precip	3600	9200	2,6
KL_03_120min precip	3600	9400	2,6

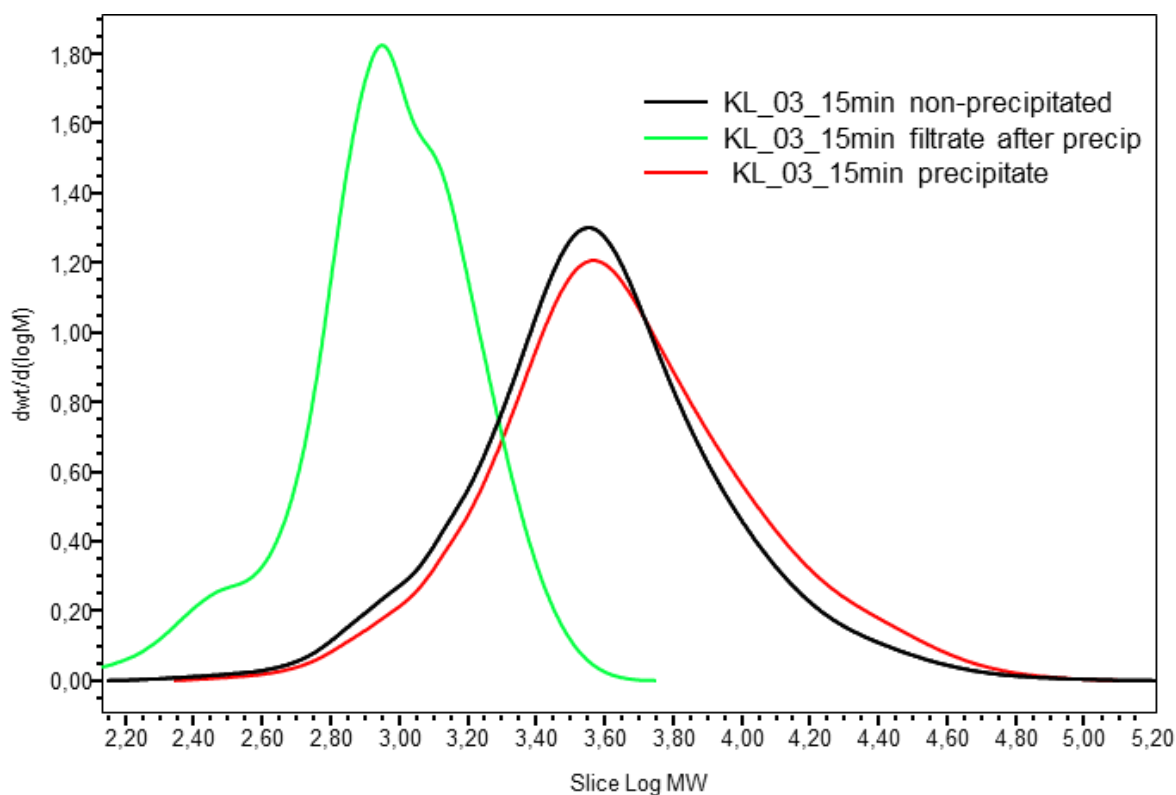


**Kuva 30:** Otsonoidun ligniinin saostettujen näytteiden moolimassajakaumat

Kun vertailtiin 15 min (taulukko 8 ja kuva 31) ja 120 min (taulukko 9 ja kuva 32) otsonoitujen näytteiden moolimassoja ja moolimassajakaumia, voitiin todeta ligniinin liukoisuuden kasvavan ja saostamisen jälkeen liuokseen jäävän paljon ligniiniä, varsinkin pitkään otsonoiduissa näytteissä. Liuokseen ei jää pelkästään pieniä orgaanisia happoja vaan suuriakin ligniinipolymeerejä.

**Taulukko 8:** 15 min otsonoidun saostamattoman ligniinin, saostamisen jälkeen suodatetun liuoksen ja saostetun ligniinin  $M_n$ ,  $M_w$  ja PD

Näyte	$M_n$	$M_w$	PD
KL_03_15min non-precip	2700	5700	2,1
KL_03_15min filtrate after precip	800	1100	1,4
KL_03_15min precip	3100	6800	2,2

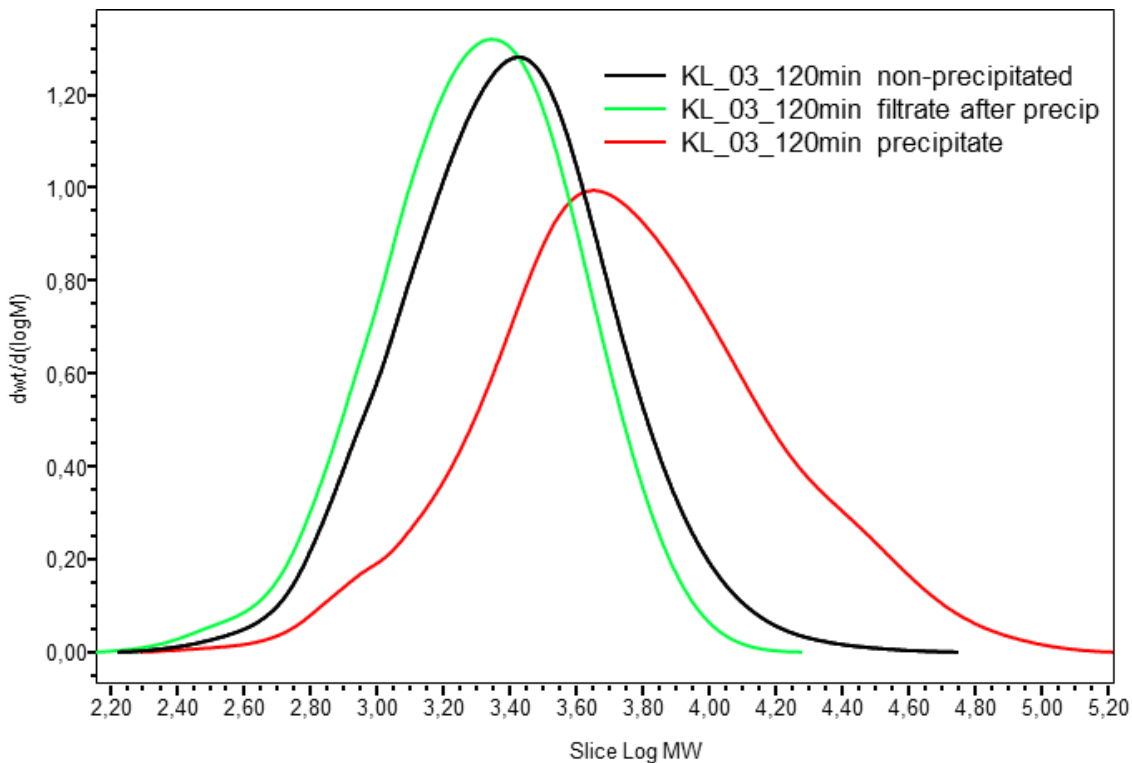


**Kuva 31:** 15 min otsonoidun saostamattoman ligniinin (musta), saostamisen jälkeen suodatetun liuoksen (musta) ja saostetun ligniinin (punainen) moolimassajakaumat

Kuvan 31 perusteella voitiin päätellä, että 15 min otsonoidusta ligniinistä suuri osa saostui kun otsonointimediaan (0,1 M NaOH) jäi liuenneeksi vain pieni osa ligniinistä. Eristetty ligniini oli keskimäärin pienemmän molekyylimassan ligniiniä kuin pidemmän aikaa otsonoiduissa näytteissä, joista saostui vain suurimman molekyylimassan omaava fraktio. Tätä osattiin epäillä myös aikaisemmin kun todettiin ligniinin saostuksen saannon heikkeneminen otsonoitajan kasvaessa (kuva 26), mutta moolimassamittaukset varmistivat asian.

**Taulukko 9:** 120 min otsonoidun saostamattoman ligniinin, saostamisen jälkeen suodatetun liuoksen ja saostetun ligniinin  $M_n$ ,  $M_w$  ja PD

Näyte	$M_n$	$M_w$	PD
KL_03_120min non-precip	1900	3300	1,7
KL_03_120min filtrate after precip	1600	2600	1,6
KL_03_120min precip	3600	9400	2,6



**Kuva 32:** 120 min otsonoidun saostamattoman ligniinin (musta), saostamisen jälkeen suodatetun liuoksen (musta) ja saostetun ligniinin (punainen) moolimassajakaumat

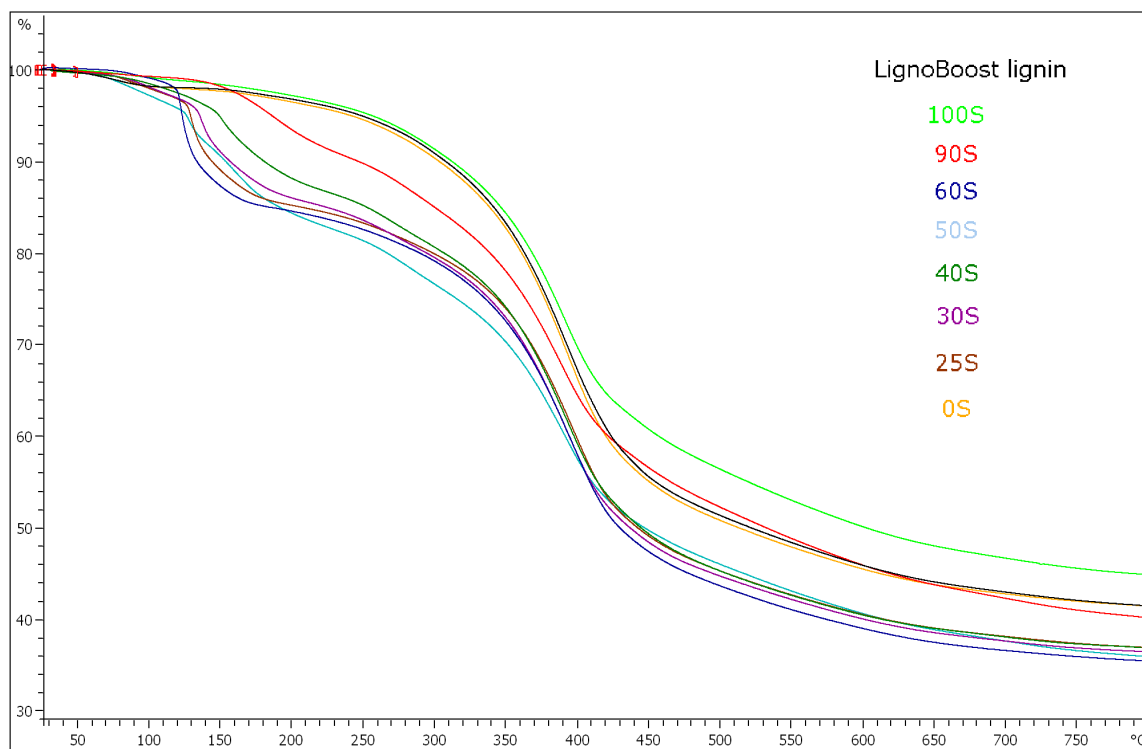
Kuvaajasta 32 nähtiin, että 120 min otsonoidusta näytteestä ei saatu eristettyä yhtä suurta määrää ligniiniä kuin vähemmän aikaa otsonoiduista näytteistä. Eristetty ligniini on kuitenkin molekyylimassaltaan keskimäärin suurempaa kuin vähemmän aikaa otsonoidusta näytteestä eristetty ligniini.

Tulosten valossa otsonointi ei siis lähtökohtaisesti kasvattanut ligniinin moolimassaa, vaan pilkkoi pienemmän moolimassan omaavaa ligniiniä entisestään, jolloin suuremman molekyylimassan fraktion osuus eristetystä ligniinistä on keskimäärin suurempi ja  $M_w$  ja  $M_n$  olivat suuremmat kuin alkuperäisessä ligniinissä.

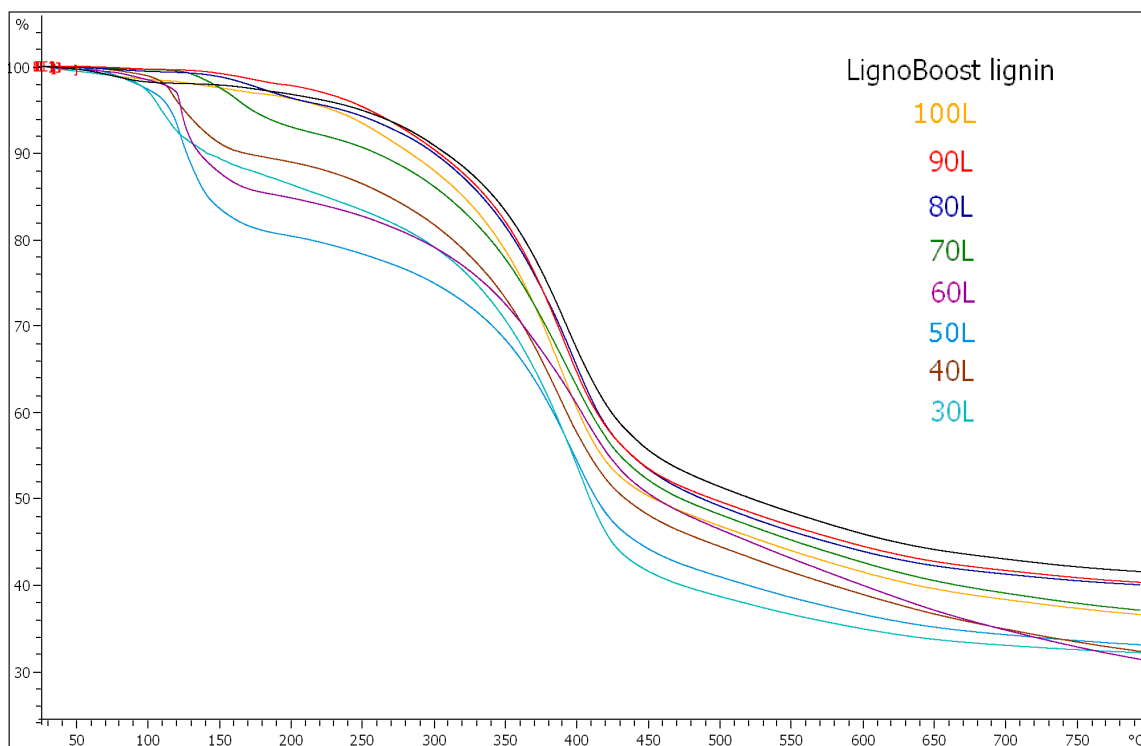
## 11.3 Termogravimetrinen analyysi (TGA)

### 11.3.1 TGA mittaukset ligniinin fraktioista

Ligniinin eri fraktioista mitattiin TGA-mittauksin miten ne hajoavat lämmitettäessä. Kuvaan 33 koottiin ligniinin fraktioiden sakkafaasin TGA:t ja kuvaan 34 liuosfaasin TGA:t.



**Kuva 33:** Ligniinin fraktioiden sakkafaasin TGA-käyrät



**Kuva 34:** Ligniinin fraktioiden liuosfaasien TGA:t

Sekä sakkafaasin että liuosfaasin ligniinien TGA käyrissä osassa näytteistä tapahtui ensimmäinen hajoaminen alkaen lämpötilasta 110-150 °C. Matalassa lämpötilassa hajoaminen näytti tapahtuneen pääsääntöisesti näytteille, joita on uutettu 25-60 % metanolia sisältäneellä tolueenilla. Jos hajoamista esiintyi liuosfaasissa, esiintyi sitä myös sakkafaasissa.

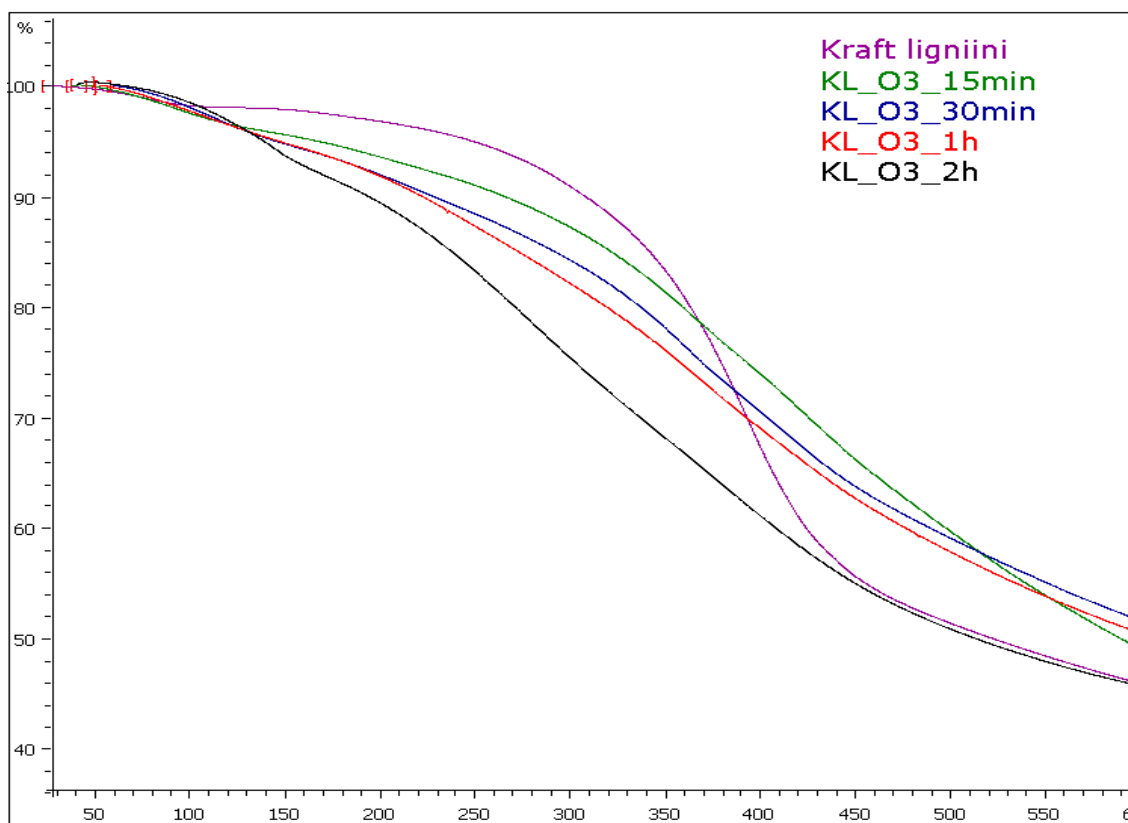
Korkeammassa lämpötilassa hajonneet näytteet oli käsitelty joko pelkällä tolueenilla tai seoksella, jossa oli paljon (yli 60 %) metanolia. Niiden hajoaminen alkoi vasta yli 200 °C lämpötiloissa.



### 11.3.2 TGA mittaukset otsonoidusta Kraft ligniinistä

Otsonoitu Kraft ligniini hajosi nopeammin lämmitettäessä kuin muokkaamaton Kraft ligniini (kuva 35). Kun muokkaamattomasta ligniinistä oli hajonnut 5 % 250 °C lämpötilassa, oli otsonoiduista ligniineistä hajonnut 8 % (15 min), 11 % (30 min), 12 % (1 h) ja 15 % (2 h).

Vaikka otsonoidut näytteet alkavat hajota muokkaamatonta ligniiniä nopeammin, ne hajoavat hitaammin 300-400 °C lämpötiloissa. Tästä johtuen 450 °C lämpötilassa 2 h otsonoitu näyte on hajonnut suunnilleen yhtä paljon kuin muokkaamaton ligniini, kun taas vähemmän aikaa otsonoidut näytteet eivät ole ehtineet hajota yhtä paljoa.

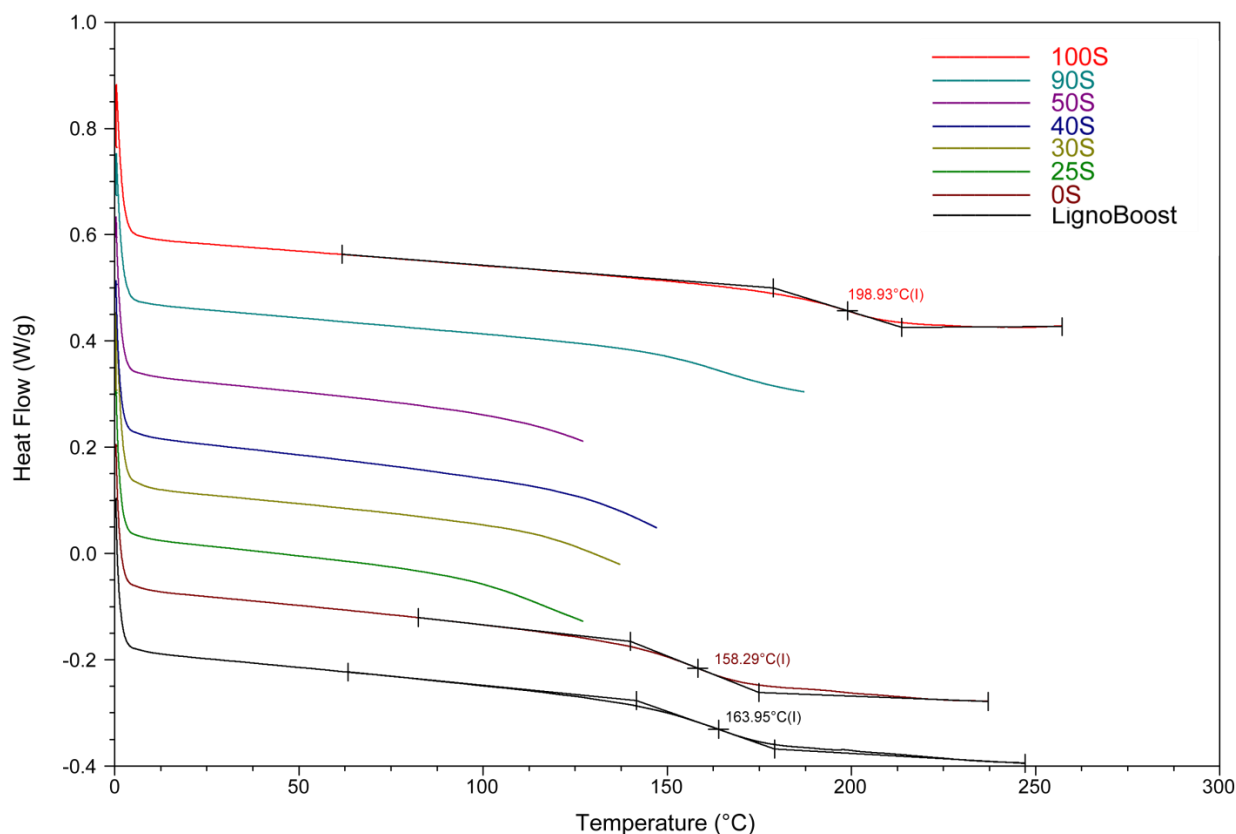


**Kuva 35:** Otsonoidun Kraft ligniinin TGA-käyrät

## 11.4 DSC-kalorimetria

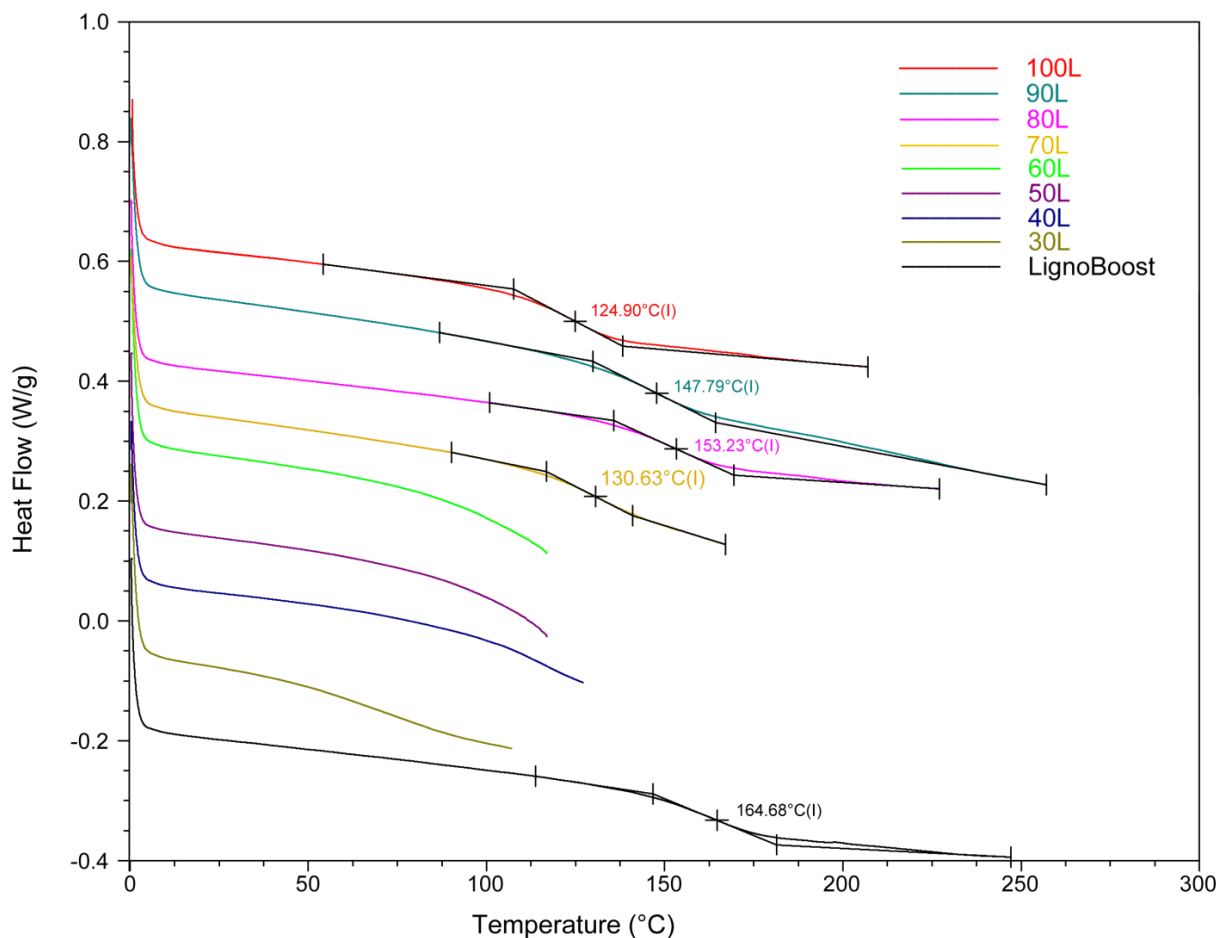
### 11.4.1 DSC-mittaukset ligniinin fraktioista

TGA-mittauksista määritettiin lämpötila, jossa 5 % näytteestä oli hajonnut ja mitattiin näytteistä DSC-mittaukset tähän lämpötilaan asti (kuvat 36 ja 37).



**Kuva 36:** Ligniinin sakkana pysyneiden fraktioiden DSC-mittausten tulokset ja lasisiirtymälämpötilat

Tolueeni-metanoli seoksen suhteen muuttaminen fraktioi ligniiniä lasisiirtymältään ( $T_g$ ) erilaisiin ligniineihin. Pelkällä metanolilla uutetun ligniinin sakkafaasin (100S)  $T_g$  oli kaikkein korkein, 199 °C. Näytteitä, jotka hajosivat TGA:ssa aikaisin, ei pystytty lämmittämään riittävän korkealle, jotta mahdollinen  $T_g$  olisi saatu selville. Näytteiden ominaislämpökapasiteetin aleneminen lähellä hajoamispistettä johtuu joko lähenevästä  $T_g$ :stä tai näytteen hajoamisesta DSC-mittauksen aikana.



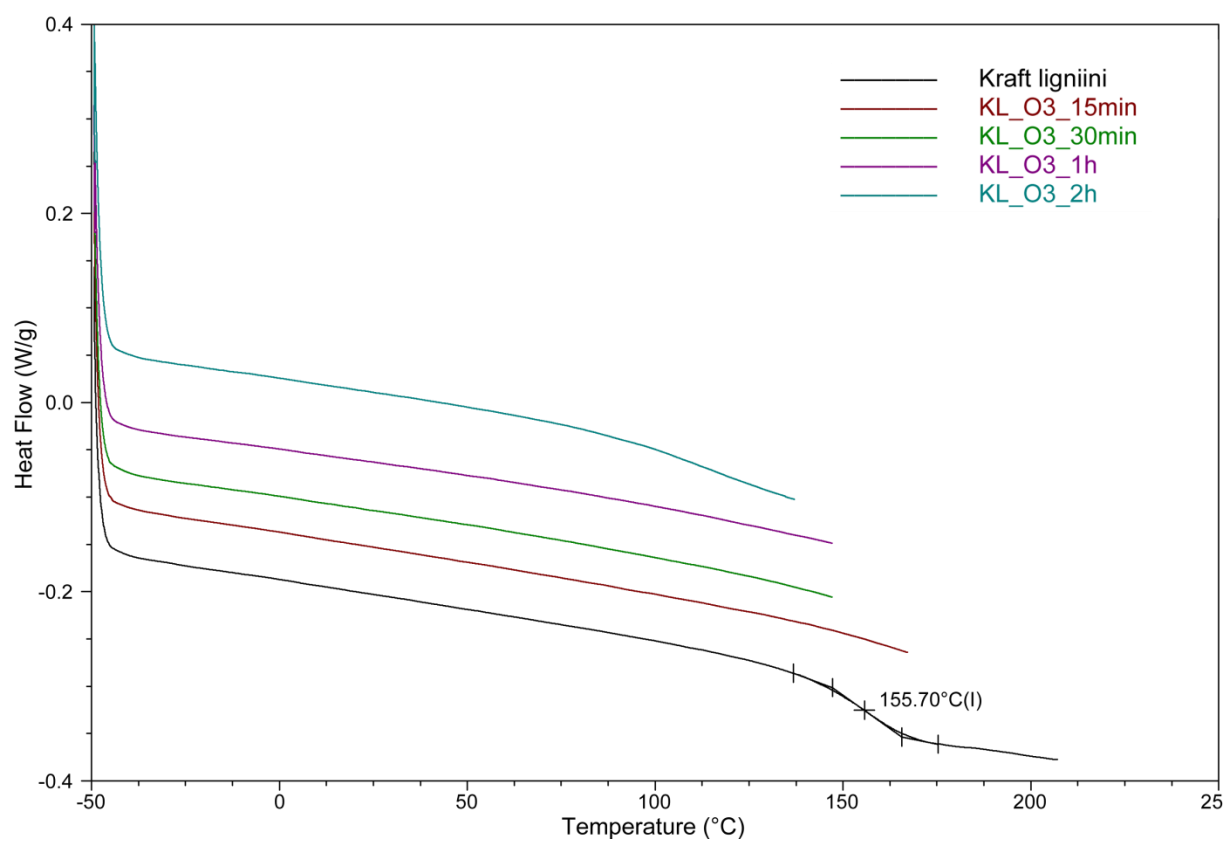
**Kuva 37:** Ligniinin liuenneiden fraktioiden DSC-mittausten tulokset ja lasisiirtymälämpötilat

Liuenneiden fraktioiden lasisiirtymälämpötilat olivat poikkeuksetta alempia kuin sakkana pysyneiden fraktioiden. Metanoliin liuenneella fraktiolla (100L) oli matalin lasisiirtymälämpötila, 125 °C. Metanoliin liuenneen ja liukenematta jääneen fraktion  $T_g$ :n ero oli 73 °C, mikä oli suurin ero minkään liuenneen ja sakkana pysyneen fraktion välillä. Joissain fraktioissa (30L) on havaittavissa osittaista lasisiirtymää jo alle 100 °C lämpötilassa, mutta näyte hajoaa ennen lasisiirtymän täydellistä havaitsemista.

#### 11.4.2 DSC-mittaukset otsonoidusta Kraft ligniinistä

Otsonoitujen näytteiden DSC-mittauksissa havaittiin, että otsonoiduilla näytteillä ei ole samalla tavalla lasisiirtymälämpötilaa kuin otsonoimattomilla näytteillä (kuva 38). TGA-mittauksissa otsonoidut näytteet hajosivat ennen muokkaamatonta ligniiniä, joten otsonoituja

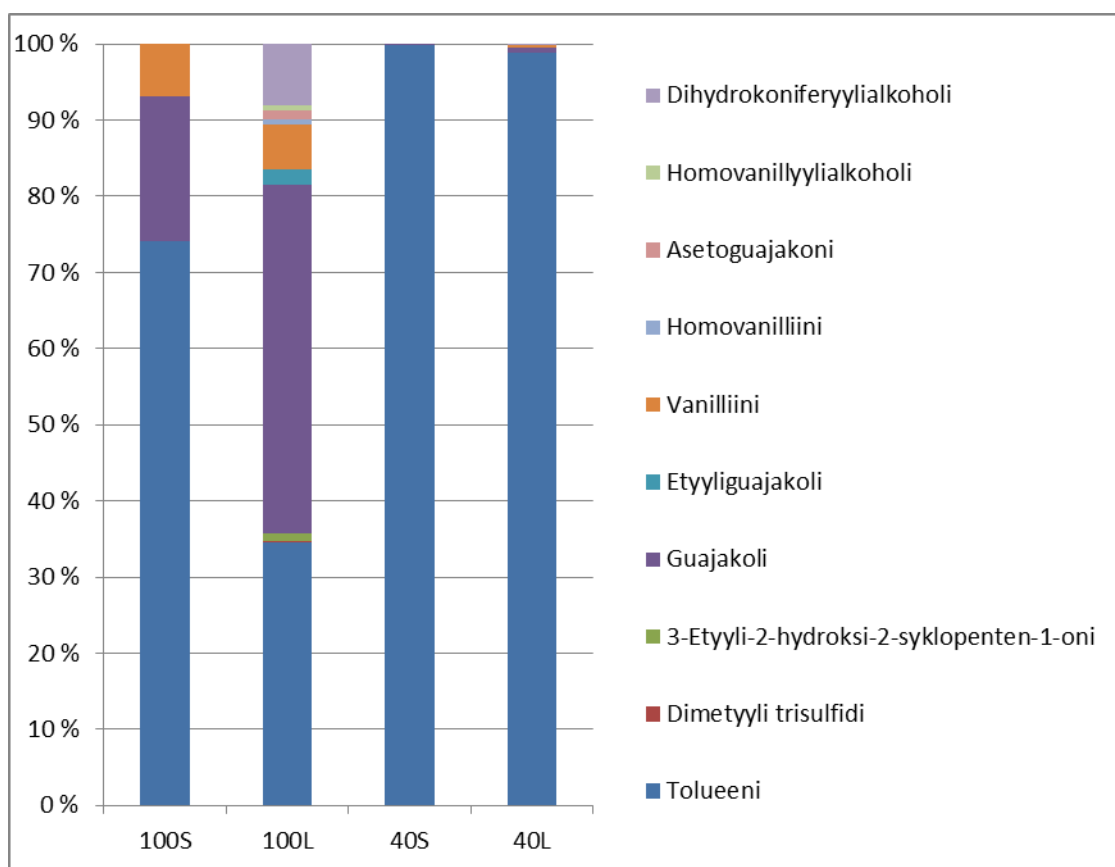
näytteitä ei pystytty ajamaan DSC:llä yhtä pitkälle ja täten korkealla lämpötilalla olevaa mahdollista lasisiirtymää ei pystytty havaitsemaan.



**Kuva 38:** Otsonoidun Kraft ligniinin DSC-käyrät

## 11.5 TD-GC/MS

TGA-mittaukset jättivät auki kysymyksen siitä, miksi osa näytteistä näyttäisi hajoavan muita ennen, joten niistä mitattiin haihtuvien aineiden massaspektri yhdistämällä terminen desorptio kaasukromatografiin ja massaspektrometriin (TD-GC/MS). Tuloksista nähtiin (kuva 39), että TGA-mittauksissa havaittu hajoaminen johtui, tehokkaasta kuivauksesta huolimatta, ligniinin sekaan jääneestä tolueenista.



**Kuva 39:** Ligniinin fraktioiden 100S, 100L, 40S ja 40L TD-GC/MS-mittauksissa havaittujen yhdisteiden osuudet kaikista 150 °C lämpötilassa haihtuvista yhdisteistä

Mittauksista huomattiin, että näytteistä haihtui paljon tolueenia, joka oli jäänyt näytteisiin kuivauksesta huolimatta. On mahdollista, että tolueeni-metanoliseos koteloitui ligniinin muodostamiin huokosiin niin tehokkaasti, että se ei haihtunut vakuuissa vaan vasta tolueenin kiehumislämpötilan ylittyessä (110 °C).

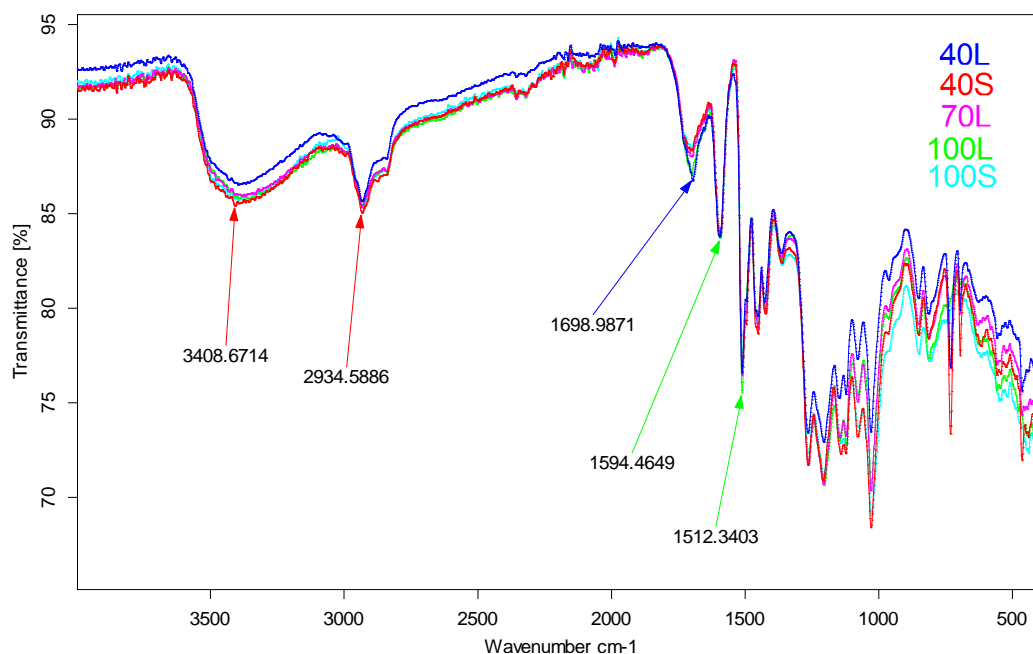
Näytteet, joista tolueeni olisi poistunut täysin olisivat todennäköisesti kestäneet kuumennusta paremmin TGA:ssa, eikä niissä olisi näkynyt 25-60 % tolueeni-metanoliseoksilla käsitellyille näytteille ominaista ensimmäistä hajoamista lämmitettäessä. Menetelmä tolueenin poistamiseksi näytteistä olisi voinut olla esimerkiksi atseotrooppinen haihdutus kloroformin kanssa.

Mielenkiintoista oli myös huomata, että vaikka näytteitä 100S ja 100L ei oltu käsitelty tolueenilla missään vaiheessa, oli niiden haihtuvista aineista huomattava osa tolueenia. Tämä saattoi johtua siitä, että näytteitä oli kuivattu samassa ympäristössä tolueenilla käsiteltyjen näytteiden kanssa ja siten näytteet 100S ja 100L olivat kontaminoituneet muista näytteistä haihtuvasta tolueenista. On myös mahdollista, että edelliset näytteet olivat jättäneet TD-GC/MS laitteistoon tolueenia, joka kontaminoi 100S ja 100L näytteet tolueenilla.

## 11.6 IR-spektrit

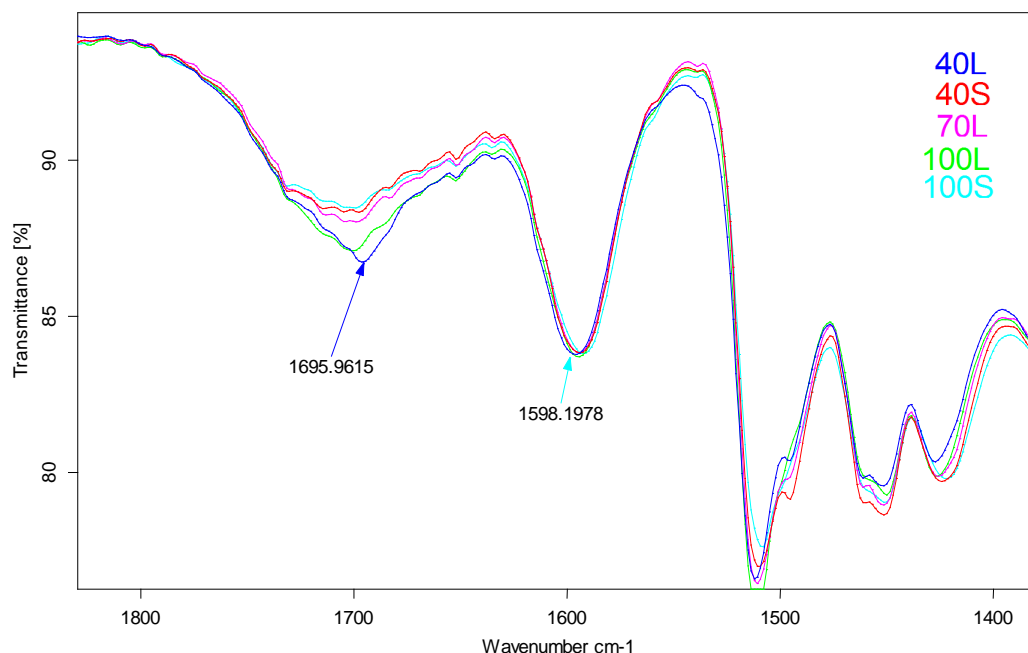
### 11.6.1 IR-spektrit ligniinin fraktioista

Ligniinin fraktioista mitattiin IR-spektrit, eikä niissä ollut suuria eroja (kuva 40).



**Kuva 40:** Ligniinin fraktioiden IR-spektrejä

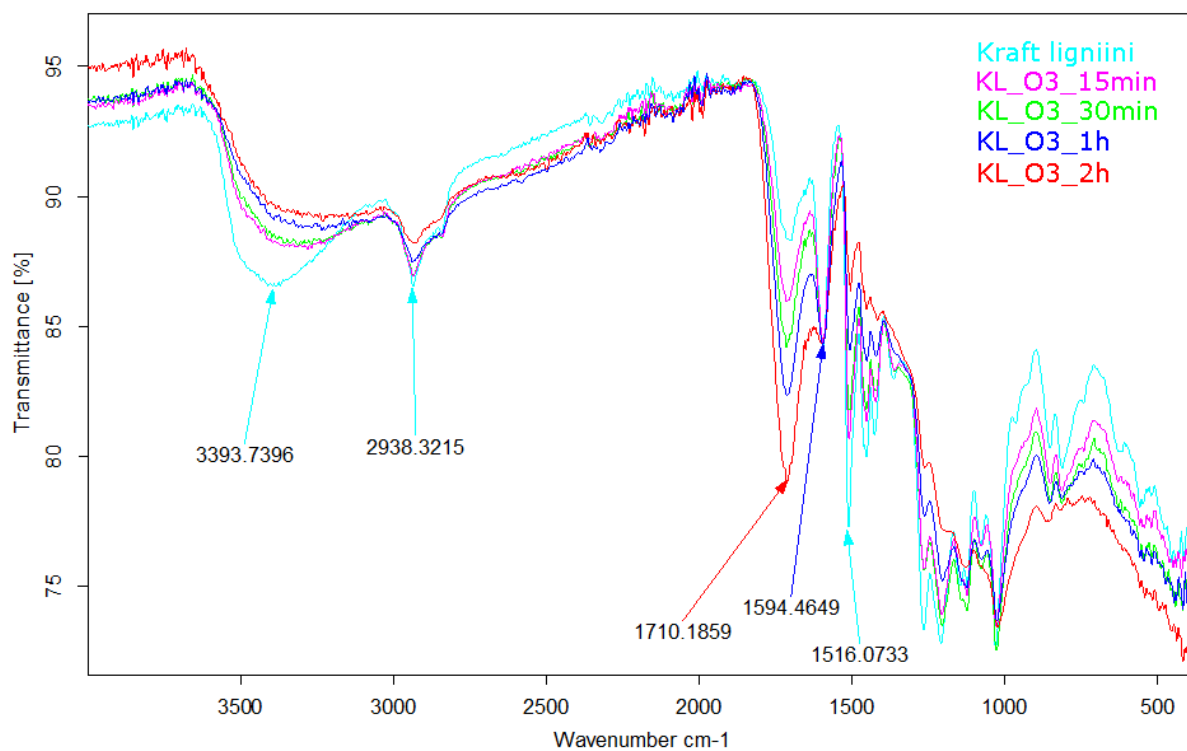
Ainoa IR-spektreissä fraktioiden välillä havaittavissa oleva ero oli karbonyylivenytyksessä ( $1699\text{ cm}^{-1}$ ), jossa liuenneissa fraktioissa oli hieman suurempi venytys kuin sakkafraktioissa (kuva 41).



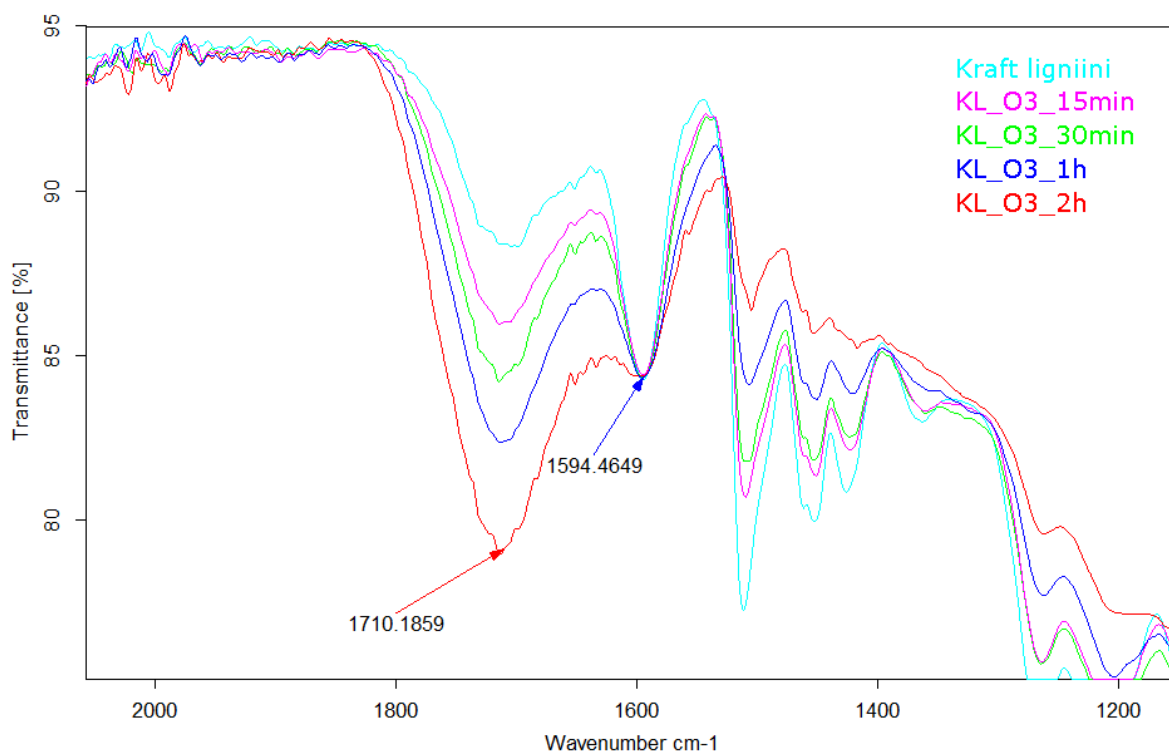
**Kuva 41:** Suurennos ligniinin fraktioiden IR-spektrien karbonyylivenytyksestä

### 11.6.2 IR-spektrit otsonoidusta ligniinistä

Toisin kuin otsonoimattomat ligniinin fraktiot, otsonoitujen ligniinien IR-spektrit erosivat toisistaan selkeästi (kuvat 42 ja 43). Karbonyylivenytyksen suuruus oli sitä suurempi, mitä pidemmän aikaa ligniiniä oli otsonoitu. Karbonyylivenytyksen suurentuminen saattoi johtua otsonoinnin aikana ligniiniin muodostuneiden karboksyylihappojen määrän kasvusta.



**Kuva 42:** Otsonoidun Kraft ligniinin IR-spektrit

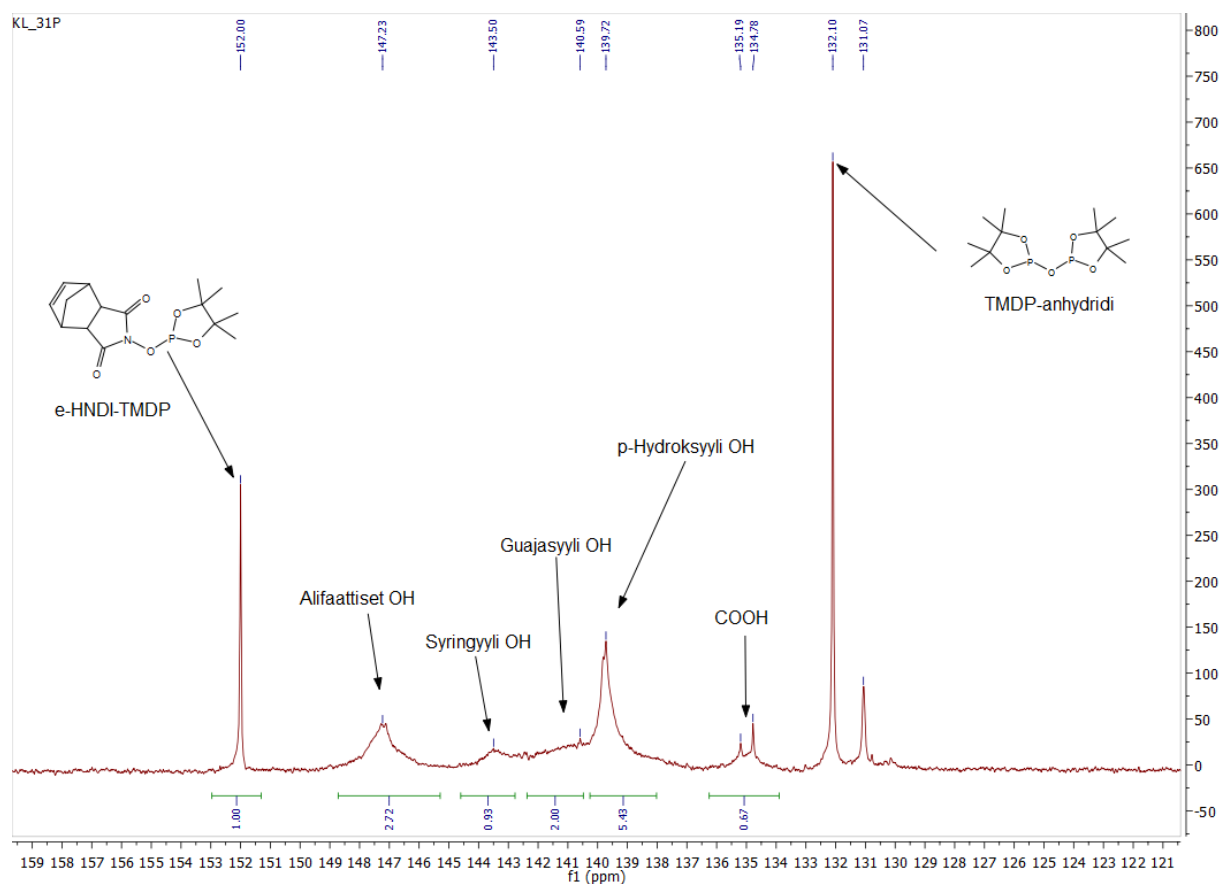


**Kuva 43:** Otsonoidun Kraft ligniinin IR-spektrin karbonyyliivenytyksen suurennos



## 11.7 $^{31}\text{P}$ -NMR-mittaukset

Ligniinin  $^{31}\text{P}$ -NMR-mittauksissa ligniinin hydroksyyliyhymät fosforyloitiin fosforylointireagenssilla (2-Cl-TMDP), jonka jälkeen verrattiin ligniiniin fosforin määrää sisäisen standardin (*e*-HNDI) forforijohdannaisen (*e*-HNDI-TMDP) määrään. Näin saatiin tieto eri ympäristössä olevien hydroksyyliyhymien määrästä.  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektrien integrointialueet merkittiin kuvaan 44, loput spektrit liitteissä 1-7.



**Kuva 44:** Kraft ligniinin  $^{31}\text{P}$ -NMR spektri ja eri hydroksyyliyhymien integrointialueet

$^{31}\text{P}$ -NMR -mittauksista määritettiin ligniinin eri fraktioiden ja otsonoitujen ligniinien erilaisissa ympäristöissä olevien hydroksyyliyhymien määrät (taulukko B).

**Taulukko 10:** Ligniinin fraktioiden ja otsonoidun ligniinin OH-ryhmien ja karboksyylihappojen määrät

Näyte	OH-ryhmien konsentraatio mmol/g							COOH
	m(mg)	IS	Alifaattiset	Syringyyli	Guaiasyyli	p-Hydroksyyli	Yhteensä	
KL	23,70	1,00	1,65	0,65	1,49	3,96	7,75	0,45
40S	25,20	1,00	2,31	0,63	1,40	2,80	7,14	0,12
40L	23,70	1,00	1,28	0,65	1,29	3,89	7,10	0,17
70L	25,00	1,00	1,84	0,71	1,48	3,85	7,88	0,15
100S	26,30	1,00	2,40	0,59	1,45	2,79	7,24	0,17
100L	23,80	1,00	1,49	0,68	1,30	4,10	7,57	0,40
KL_O3_15min	25,80	1,00	0,91	0,19	1,03	2,42	4,56	0,26
KL_O3_30min	25,90	1,00	0,95	0,27	1,13	2,50	4,86	0,47
KL_O3_60min	21,10	1,00	0,57	0,22	0,70	1,31	2,79	-0,06

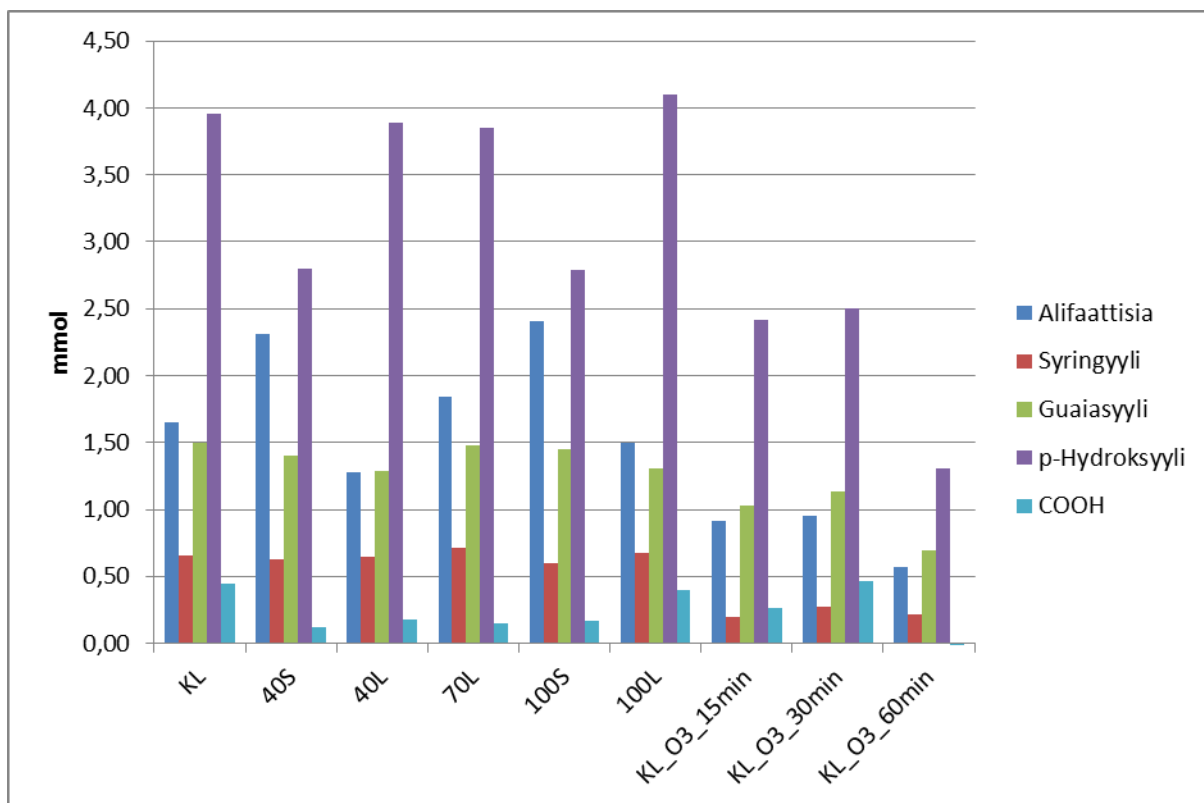
Arvot laskettiin Argyropoulos *et al.*<sup>67</sup> 2009 julkaiseman menetelmän mukaisesti vertaamalla sisäisen standardin (IS) integraalin arvoa ligniinin integraalien arvoihin (kaava 1).

$$\text{Funktionaalisuuden määrä} \left( \frac{\text{mmol}}{\text{g}} \right) = \frac{C \cdot A \cdot IS \cdot P}{M \cdot L} \quad (1)$$

Kaavassa C= IS:n konsentraatio (mg/ml), A= funktionaalisuuden integraalin arvo (kun IS:n integraalin arvo on 1), IS= lisätyn IS:n tilavuus (ml), M= IS:n moolimassa, L= ligniinin massa näytteessä (g) ja P= IS:n puhtaus. Yhtälö (1) supistuu muotoon

$$\text{Funktionaalisuuden määrä} \left( \frac{\text{mmol}}{\text{g}} \right) = \frac{n_{IS} \cdot A}{L} \quad (2)$$

Kaavassa  $n_{IS}$  on IS:n määrä millimooleina (tässä 0,0151875 mmol), A= funktionaalisuuden integraalin arvo (kun IS:n integraalin arvo on 1) ja L= ligniinin massa näytteessä (g). Lasketut arvot kerättiin kuvaan 45.



**Kuva 45:** Ligniinin fraktioiden ja otsonoitujen ligniinien hydroksyyliyhmiä ja karboksyylihappojen määrät

Hydroksyyliyhmiä kokonaismäärä vaihteli 7-8 mmol/g välillä, eniten hydroksyyliyhmiä oli fraktiossa 70L, jossa niitä oli 7,88 mmol/g. Ligniini, joka sisälsi paljon p-hydroksyyliyhmiä näytti rikastuneen fraktioinnin liuosfaaseihin, sillä liuosfaasit sisälsivät noin 1 mmol/g (40 %) enemmän p-hydroksyyliyhmiä kuin sakkafaasit. Liuotinfraktioinnin sakkafaasit sen sijaan sisälsivät enemmän alifaattisia hydroksyyliyhmiä kuin liuenneet ligniinin fraktiot.

Otsonoiduissa näytteissä hydroksyyliyhmiä, erityisesti alifaattisten- ja syringyylihydroksyyliä määrä oli pienempi kuin otsonoimattomissa näytteissä. Karboksyylihappojen määrä kasvoi otsonointiajan kasvaessa 15 minuutista 30 minuuttiin, mutta putosi nollaan 60 minuuttia otsonoituun näytteeseen. 60 min otsonoidussa näytteessä oli vähemmän signaaleja kuin missään muussa  $^{31}\text{P}$ -NMR näytteessä.

## 12. Yhteenveto

Ligniinin liuotinfraktiointi jakoi ligniiniä kemiallisilta ominaisuuksiltaan erilaisiin fraktioihin. Liuenneet fraktiot olivat moolimassaltaan huomattavasti pienempiä kuin sakaksi jääneet fraktiot. DSC-mittauksissa kävi ilmi, että liuenneiden fraktioiden lasisiirtymälämpötilat olivat alempia kuin sakaksi jääneiden fraktioiden. Erityisesti puhtaalla metanolilla uuttaminen jakoi ligniinin korkean ja matalan lasisiirtymän ligniineihin. Ligniinin fraktioiden  $^{31}\text{P}$ -NMR mittauksien perusteella uutoissa liukeni fraktio, jossa on enemmän p-hydroksyyliiryhmiä, kun taas sakkafaasiin rikastui alifaattisia hydroksyyliiryhmiä sisältäneet fraktiot. Ligniinin pienemmän molekyyli­massan fraktiot sisälsivät siis enemmän p-hydroksyyliiryhmiä kuin suuren molekyyli­massan fraktiot.

Otsonointi poisti ligniinin hajun lähes täydellisesti jo lyhyellä 15 min otsonoinnilla. Näin lyhyt otsonointi ei vielä vaikuttanut ligniinin saantoon otsonoinnin jälkeen, vaan emäkseen liuotetusta ligniinistä saatiin eristettyä hapolla yhtä paljon kuin otsonoimattomasta näytteestä. Pidemmän aikaa jatkettu otsonointi pilkkoi pienen molekyyli­massan ligniiniä entistäkin pienemmäksi ja paransi ligniinin liukoisuutta, jolloin se ei saostunut hapolla yhtä tehokkaasti. Tästä johtuen otsonoinnin jälkeen saostettu ligniini oli molekyyli­massaltaan sitä suurempaa, mitä kauemmin ligniiniä oli otsonoitu.

## LÄHTEET

- 1 J. Zakzeski, P. C. A. Bruijninx, A. L. Jongerius and B. M. Weckhuysen, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 3552-3599.
- 2 J. J. Bozell, J. E. Holladay, D. Johnson and J. F. White, *Top Value-Added Chemicals from Biomass Volume II - Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin*, Pacific Northwest National Laboratory, 2007.
- 3 K. V. Sarkanen and C. H. Ludwig, *Lignin: Occurrence, Formation, Structure and reactions*, Wiley, New York, 1971.
- 4 H. Önnerud, L. Zhang, G. Gellerstedt and G. Henriksson, *The Plant Cell Online*, 2002, **14**, 1953-1962.
- 5 M. J. de la Torre, A. Moral, M. D. Hernández, E. Cabeza and A. Tijero, *Industrial Crops and Products*, 2013, **45**, 58-63.
- 6 M. Kleinert and T. Barth, *Chem. Eng. Technol.*, 2008, **31**, 736-745.
- 7 R. J. A. Gosselink, E. de Jong, B. Guran and A. Abächerli, *Industrial Crops and Products*, 2004, **20**, 121-129.
- 8 R. A. Blanchette, E. W. Krueger, J. E. Haight, Masood Akhtar and D. E. Akin, *J. Biotechnol.*, 1997, **53**, 203-213.
- 9 E. Sjöström, *Wood chemistry: fundamentals and applications*, Academic Press, San Diego, Calif, cop. 1993.
- 10 F. S. Chakar and A. J. Ragauskas, *Industrial Crops and Products*, 2004, **20**, 131-141.
- 11 P. Karhunen, P. Rummakko, J. Sipilä, G. Brunow and I. Kilpeläinen, *Tetrahedron Lett.*, 1995, **36**, 169-170.
- 12 S. Heikkinen, M. M. Toikka, P. T. Karhunen and I. A. Kilpeläinen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 4362-4367.
- 13 R. M. Ede and I. Kilpeläinen, *Research on Chemical Intermediates*, 1995, **21**, 313-328.
- 14 H. Tran and E. K. Vakkilainen, *The kraft chemical recovery process*, Tappi Press, 2008.
- 15 H. Wallamo, M. Wimby and A. Larsson, *Increase Production in Your Recovery Boiler with LignoBoost - Extract valuable Lignin for Biorefinery Production and Replacement of Fossil Fuels*, TAPPI Engineering, Memphis, Tennessee, 2009.
- 16 J. Gierer, *Sven. Papperstidn. -Nord. Cellul.*, 1970, **73**, 571.
- 17 T. Enkvist, T. Ashorn and K. Hästbacka, *Pure Appl. Chem.*, 1962, **5**, 177

- 18 A. Björkman, *Nature*, 1954, **174**, 1057-1058.
- 19 C. Crestini, F. Melone, M. Sette and R. Saladino, *Biomacromolecules*, 2011, **12**, 3928-3935
- 20 Chang Hou-min, E. B. Cowling and B. Wynford, *Holzforschung*, 2009, **29**, 153
- 21 A. Fujimoto, Y. Matsumoto, H. Chang and G. Meshitsuka, *Journal of Wood Science*, 2005, **51**, 89-91.
- 22 A. V. Bridgwater and G. V. C. Peacocke, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2000, **4**, 1-73.
- 23 S. Czernik and A. V. Bridgwater, *Energy Fuels*, 2004, **18**, 590-598.
- 24 C. A. Mullen and A. A. Boateng, *Energy Fuels*, 2008, **22**, 2104-2109.
- 25 Z. Tang, Y. Zhang and Q. Guo, *Ind Eng Chem Res*, 2010, **49**, 2040-2046.
- 26 S. Karagöz, T. Bhaskar, A. Muto and Y. Sakata, *Fuel*, 2004, **83**, 2293-2299.
- 27 Wahyudiono, T. Kanetake, M. Sasaki and M. Goto, *Chem. Eng. Technol.*, 2007, **30**, 1113-1122.
- 28 Wahyudiono, M. Sasaki and M. Goto, *Fuel*, 2009, **88**, 1656-1664.
- 29 D. Edwin, K. Marieke, P. Didier and M. Peter, *Holzforschung*, 2005, **53**, 611
- 30 S. Nenkova, T. Vasileva and K. Stanulov, *Chemistry of Natural Compounds*, 2008, **44**, 182-185.
- 31 J. E. Miller, L. Evans, A. Littlewolf and D. E. Trudell, *Fuel*, 1999, **78**, 1363-1366.
- 32 E. E. Harris, J. D'Ianni and H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 1467-1470.
- 33 J. M. Pepper and Y. W. Lee, *Can. J. Chem.*, 1969, **47**, 723-727.
- 34 J. M. Pepper and H. Hibbert, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 67-71.
- 35 K. Kashima, Y. Maeda and M. Oshima, Canadian Patent 700210, Canada, 1964.
- 36 P. Urban and D. J. Engel, US4731491 A, U.S., 1988.
- 37 D. Meier, R. Ante and O. Faix, *Bioresour. Technol.*, 1992, **40**, 171-177.
- 38 A. Oasmaa, R. Alén and D. Meier, *Bioresour. Technol.*, 1993, **45**, 189-194.
- 39 N. Yan, C. Zhao, P. Dyson, C. Wang, L. Liu and Y. Kou, *ChemSusChem*, 2008, **1**, 626-629.
- 40 A. Oasmaa and A. Johansson, *Energy Fuels*, 1993, **7**, 426-429.

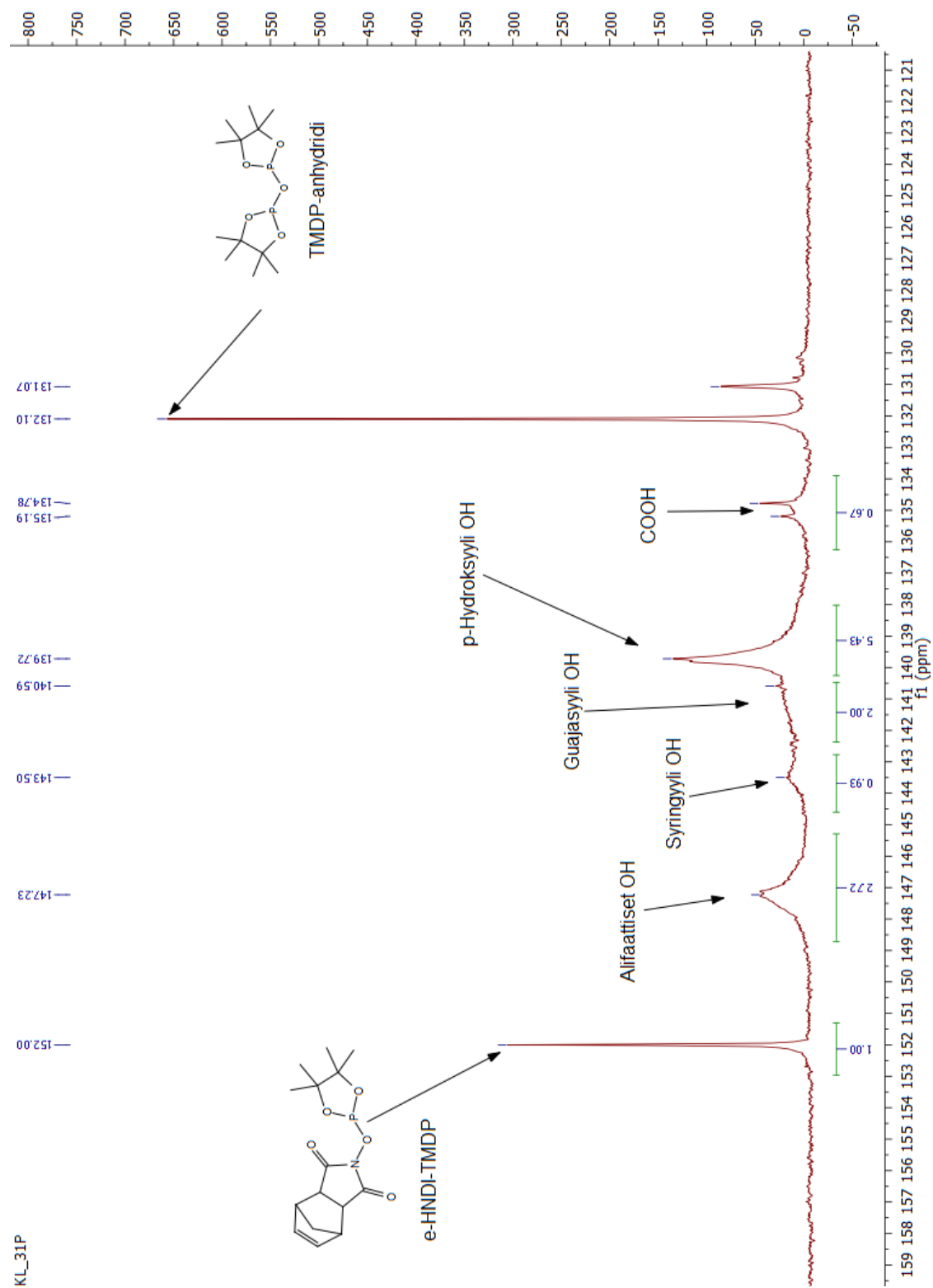
- 41 V. A. Yakovlev, S. A. Khromova, O. V. Sherstyuk, V. O. Dundich, D. Y. Ermakov, V. M. Novopashina, M. Y. Lebedev, O. Bulavchenko and V. N. Parmon, *Catalysis Today*, 2009, **144**, 362-366.
- 42 E. Portjanskaja, K. Stepanova, D. Klauson and S. Preis, *Catalysis Today*, 2009, **144**, 26-30.
- 43 T. Furusawa, T. Sato, M. Saito, Y. Ishiyama, M. Sato, N. Itoh and N. Suzuki, *Applied Catalysis A: General*, 2007, **327**, 300-310.
- 44 C. Crestini, M. Crucianelli, M. Orlandi and R. Saladino, *Catalysis Today*, 2010, **156**, 8-22.
- 45 C. Crestini, M. C. Caponi, D. S. Argyropoulos and R. Saladino, *Bioorg. Med. Chem.*, 2006, **14**, 5292-5302.
- 46 B. Meunier, *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 1411-1456.
- 47 F. Cui and D. Dolphin, *Bioorg. Med. Chem.*, 1995, **3**, 471-477.
- 48 I. Artaud, K. Ben-Aziza and D. Mansuy, *J. Org. Chem.*, 1993, **58**, 3373-3380.
- 49 C. Fabbri, C. Aurisicchio and O. Lanzalunga, *Central European Journal of Chemistry*, 2008, **6**, 145-153.
- 50 C. Crestini, R. Saladino, P. Tagliatesta and T. Boschi, *Bioorg. Med. Chem.*, 1999, **7**, 1897-1905.
- 51 C. Canevali, M. Orlandi, L. Pardi, B. Rindone, R. Scotti, J. Sipila and F. Morazzoni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, **0**, 3007-3014.
- 52 R. S. Drago, B. B. Corden and C. W. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 2453-2454.
- 53 A. R. Gaspar, J. A. F. Gamelas, D. V. Evtuguin and C. Pascoal Neto, *Green Chem.*, 2007, **9**, 717-730.
- 54 J. Tucher, Y. Wu, L. C. Nye, I. Ivanovic-Burmazovic, M. M. Khusniyarov and C. Streb, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 9938-9943.
- 55 T. Voithl and P. Rudolf von Rohr, *ChemSusChem*, 2008, **1**, 763-769.
- 56 Evtuguin D.V., N. C. Pascoal and Rocha J., *Holzforschung*, 2005, **54**, 381.
- 57 W. Partenheimer, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2009, **351**, 456-466.
- 58 J. C. Villar, A. Caperos and F. Garchoa, *Wood Sci. Technol.*, 2001, **35**, 245-255.
- 59 H. Sadeghifar, C. Cui and D. S. Argyropoulos, *Ind Eng Chem Res*, 2012, **51**, 16713-16720.
- 60 C. Cui, H. Sadeghifar, S. Sen and D. Argyropoulos, *Bioresources*, 2013, **8**, 864-886.

- 61 M. B. Rubin, *Helv. Chim. Acta*, 2003, **86**, 930-940.
- 62 J. Kula, *Chemical Health and Safety*, 1999, **6**, 21-22.
- 63 C. Geletneky and S. Berger, *European Journal of Organic Chemistry*, 1998, **1998**, 1625-1627.
- 63 B. Stanley, *Water Waste Treat.*, 1996, **39**, 26.
- 64 P. R. Story, J. A. Alford, W. C. Ray and J. R. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 3044-3046.
- 65 H. Einaga and S. Futamura, *Journal of Catalysis*, 2004, **227**, 304-312.
- 66 W. Rui, Chen Chen-Loung and J. S. Gratzl, *Holzforschung*, 2005, **58**, 631.
- 67 D. Argyropoulos, A. Abächerli and A. Rincón, *Quantitative <sup>31</sup>P Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectra of lignin*, International Lignin Institute, 2009.
- 68 S. Rovio, A. Kalliola, H. Sirén and T. Tamminen, *Journal of Chromatography A*, 2010, **1217**, 1407-1413
- 69 H. Niemi, J. Lahti, H. Hatakka, S. Kärki, S. Rovio, M. Kallioinen, M. Mänttari and M. Louhi-Kultanen, *Chem. Eng. Technol.* 2011, **34**, 593-598.
- 70 A. W. T. King, J. Jalomaki, M. Granstrom, D. S. Argyropoulos, S. Heikkinen and I. Kilpelainen, *Anal. Methods*, 2010, **2**, 1499-1505.
- 71 I. Kilpeläinen, H. Xie, A. King, M. Granstrom, S. Heikkinen and D. S. Argyropoulos, *J. Agric. Food Chem.*, 2007, **55**, 9142-9148.
- 72 J. Ropponen, L. Räsänen, R. Stella, T. Ohra-aho, T. Liitiä, M. Hannu, D. van de Pas and T. Tamminen, *Holzforschung*, 2011, **65**, 543-549.
- 73 R. Mörck, R. Anders and K. P. Kringstad, *Holzforschung*, 1988, **42**, 111-116.

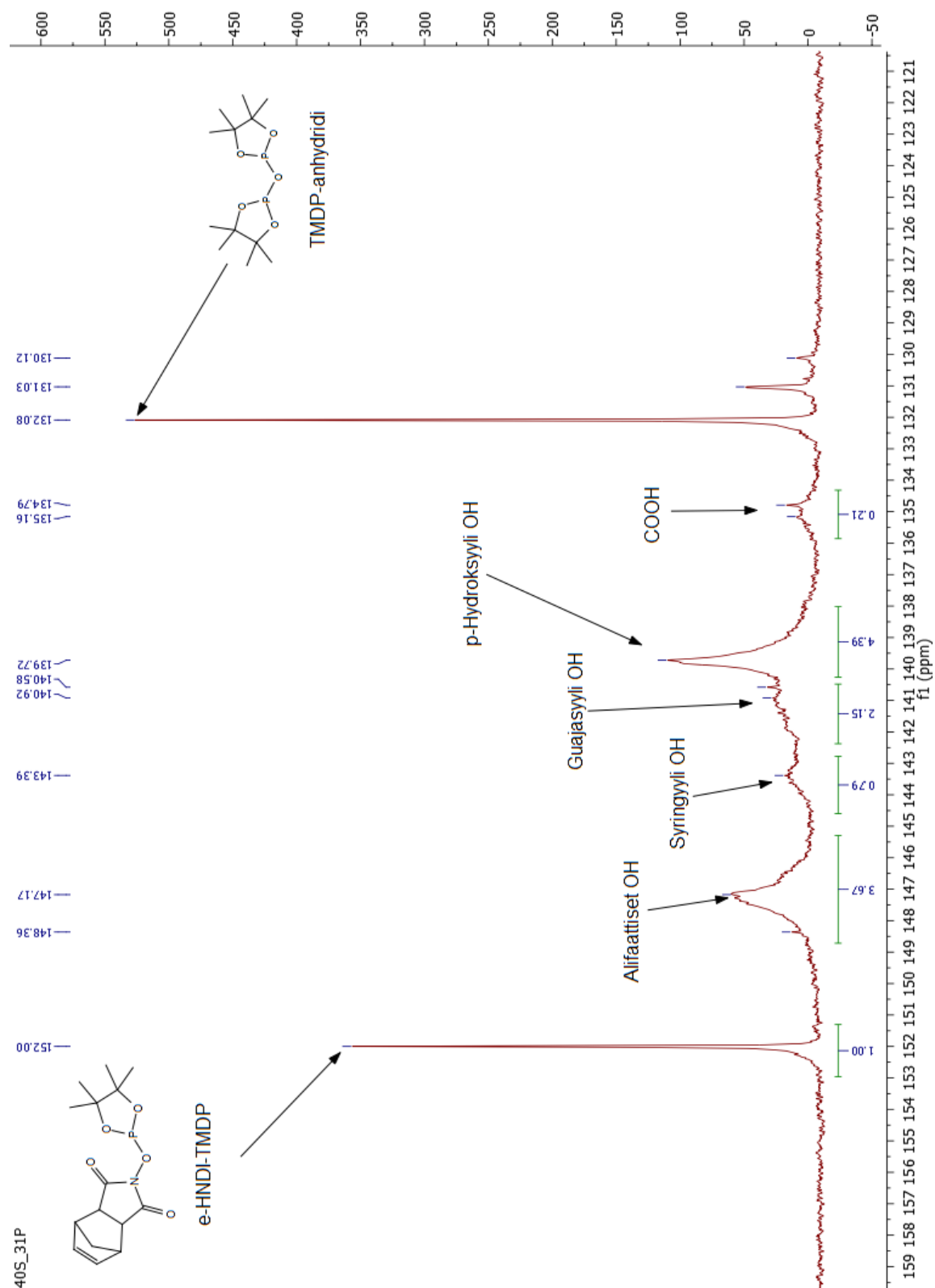


## **LITTEET**

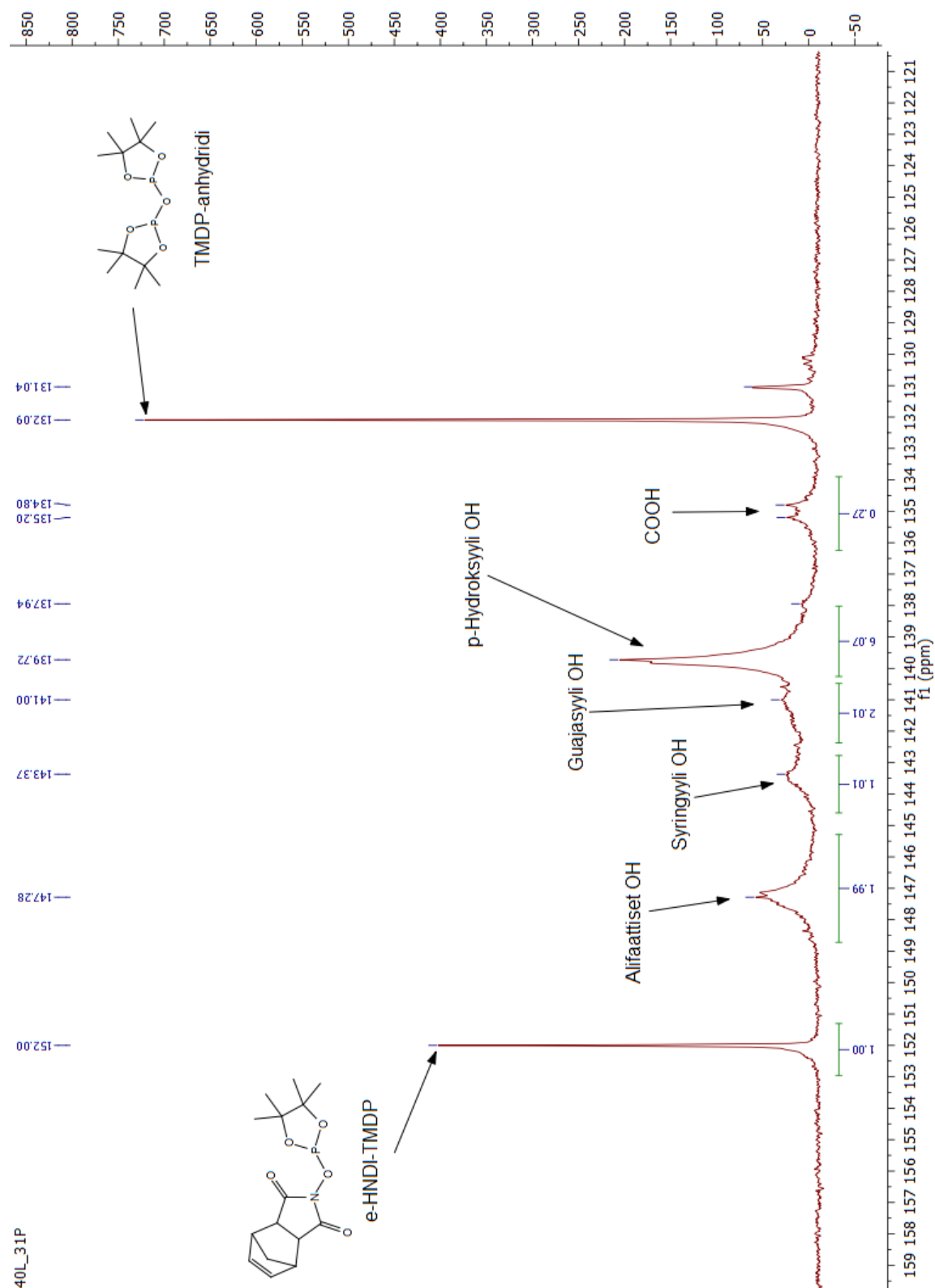
# **Liite 1:** Kraft ligniinin $^{31}\text{P}$ -NMR spektri



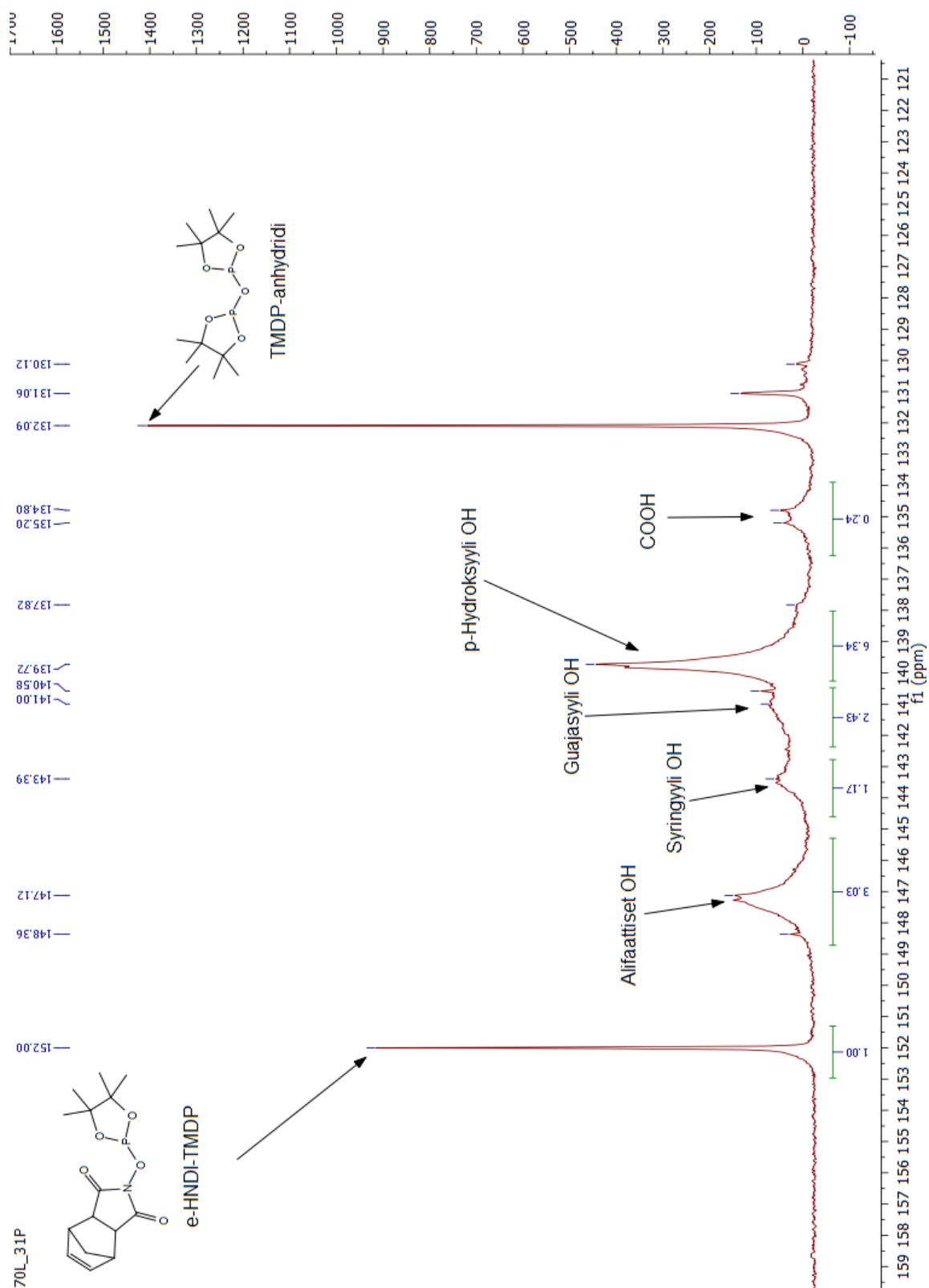
**Liite 2:** Ligniinin fraktion 40S  $^{31}\text{P}$ -NMR spektri



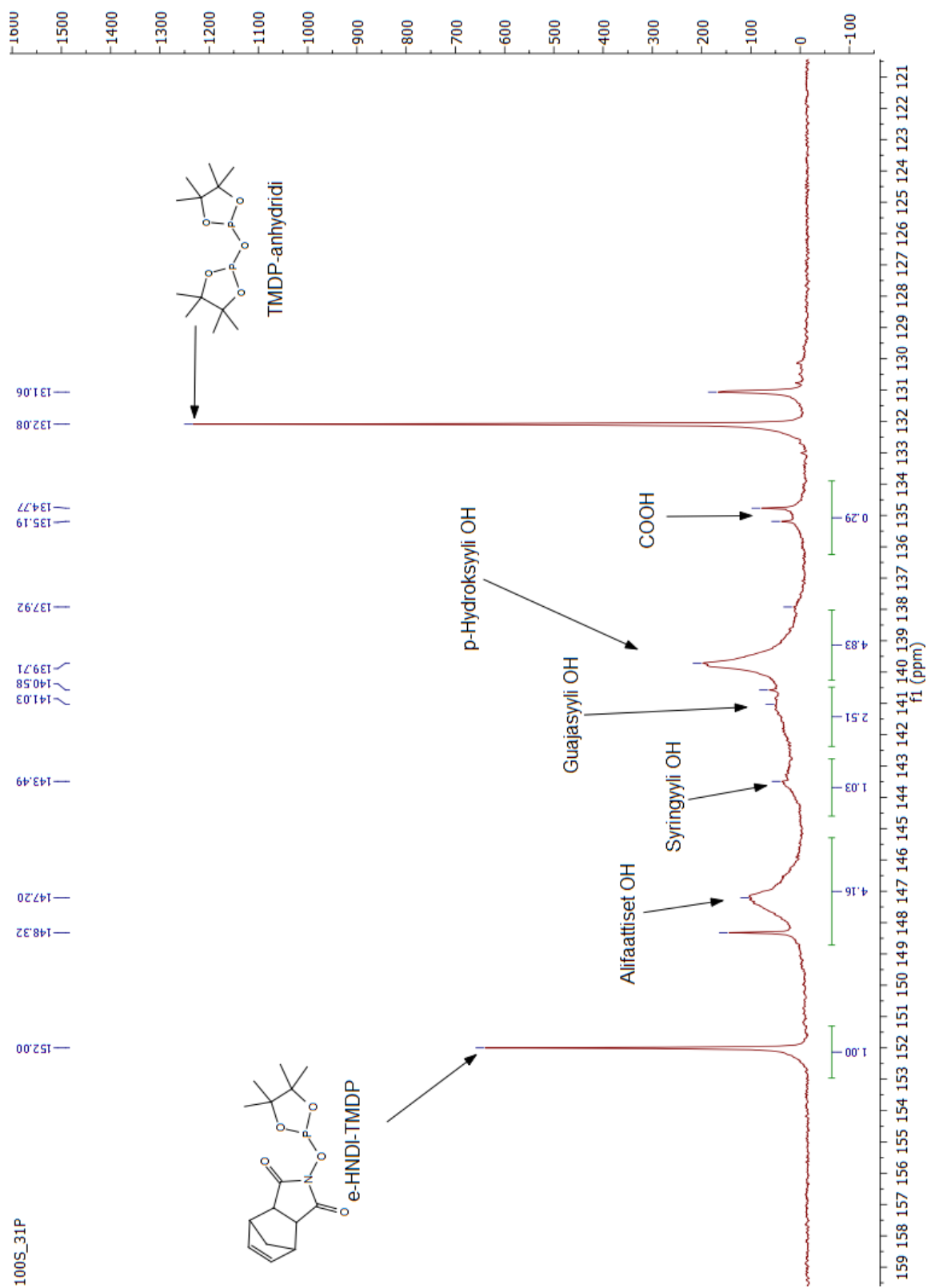
**Liite 3:** Ligniinin fraktion 40L  $^{31}\text{P}$ -NMR spektri



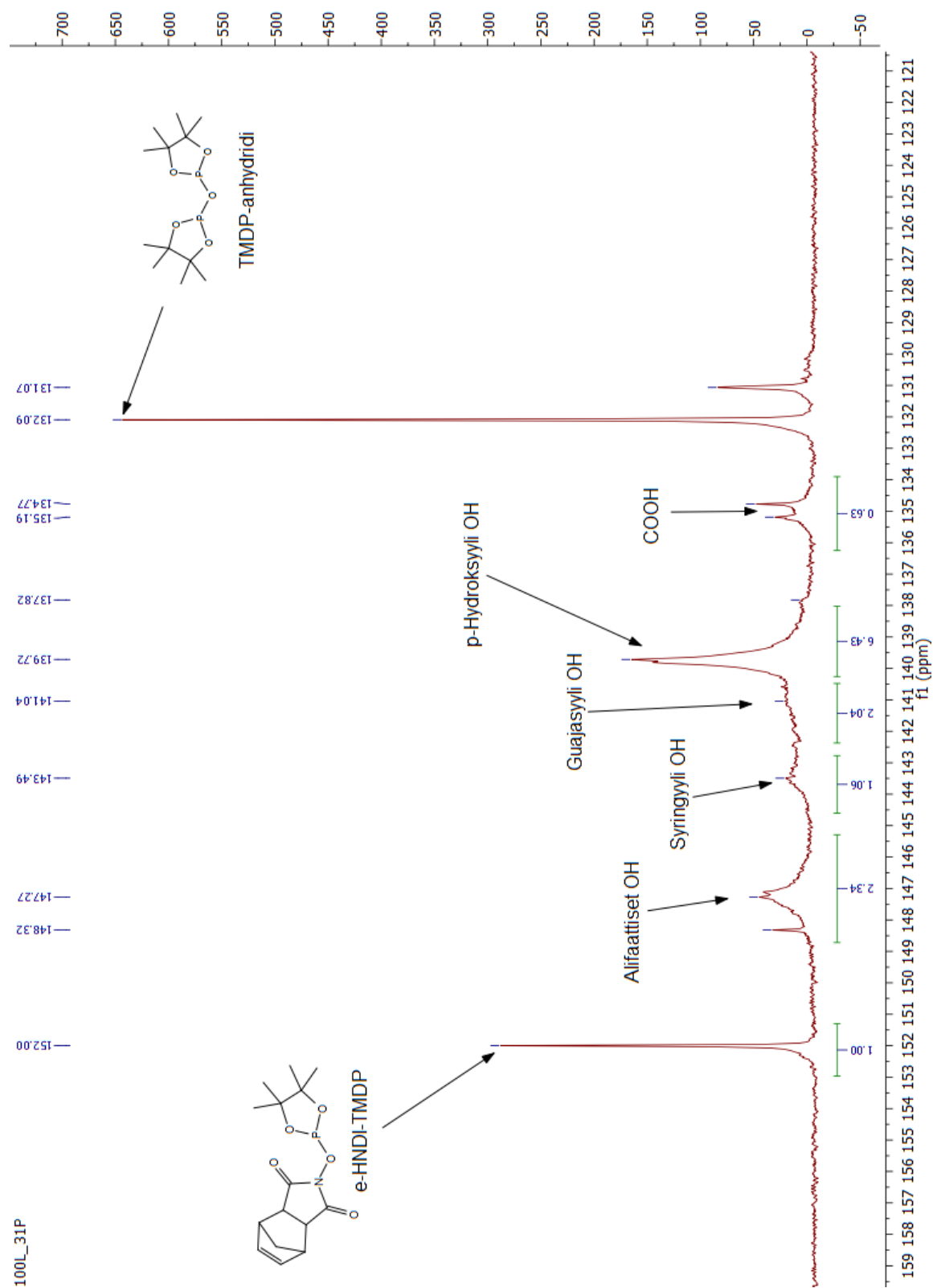
**Liite 4:** Ligniinin fraktion 70L  $^{31}\text{P}$ -NMR spektri



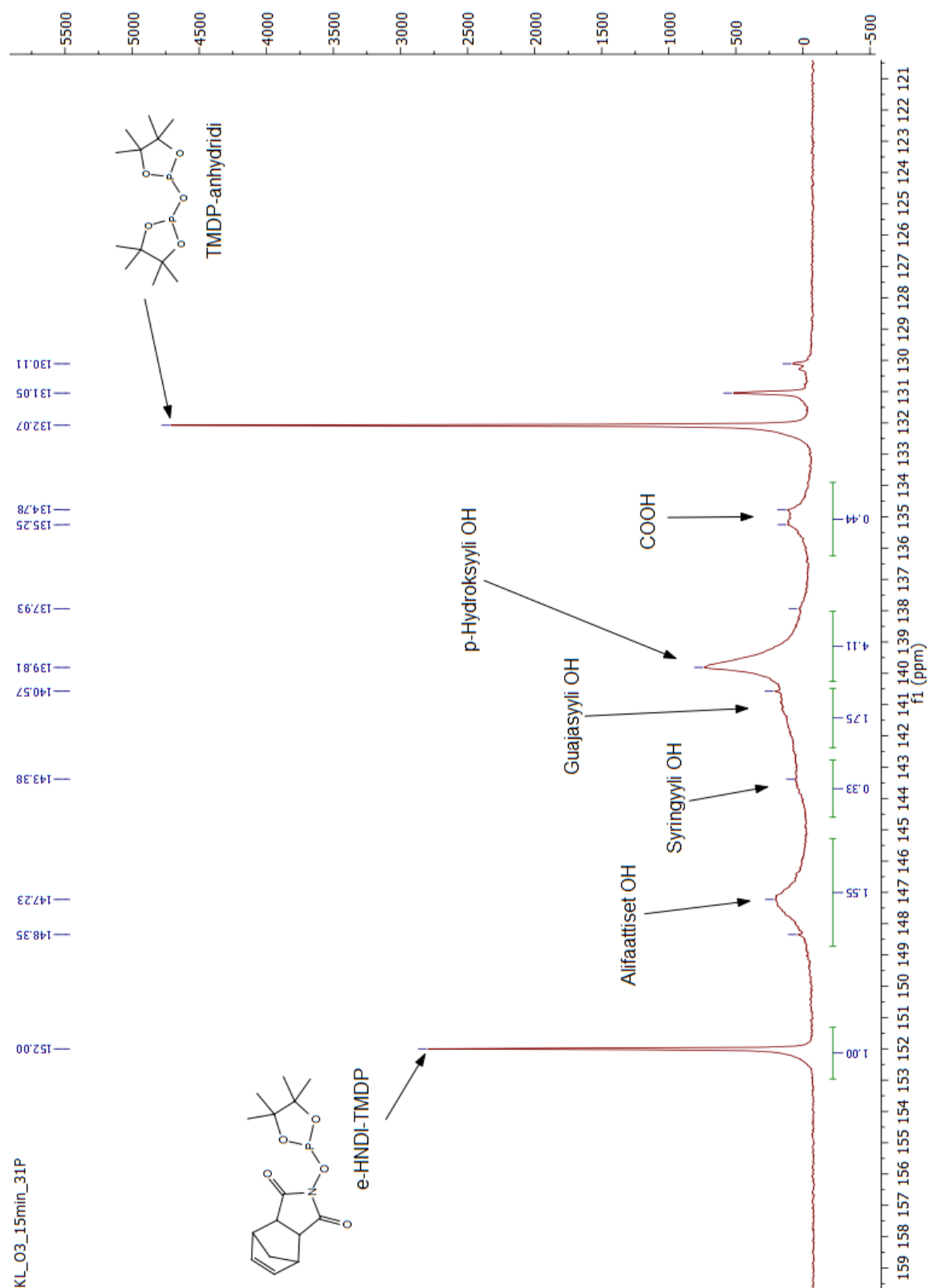
**Liite 5:** Ligniinin fraktion 100S  $^{31}\text{P}$ -NMR spektri



**Liite 6:** Ligniinin fraktion 100L  $^{31}\text{P}$ -NMR spektri

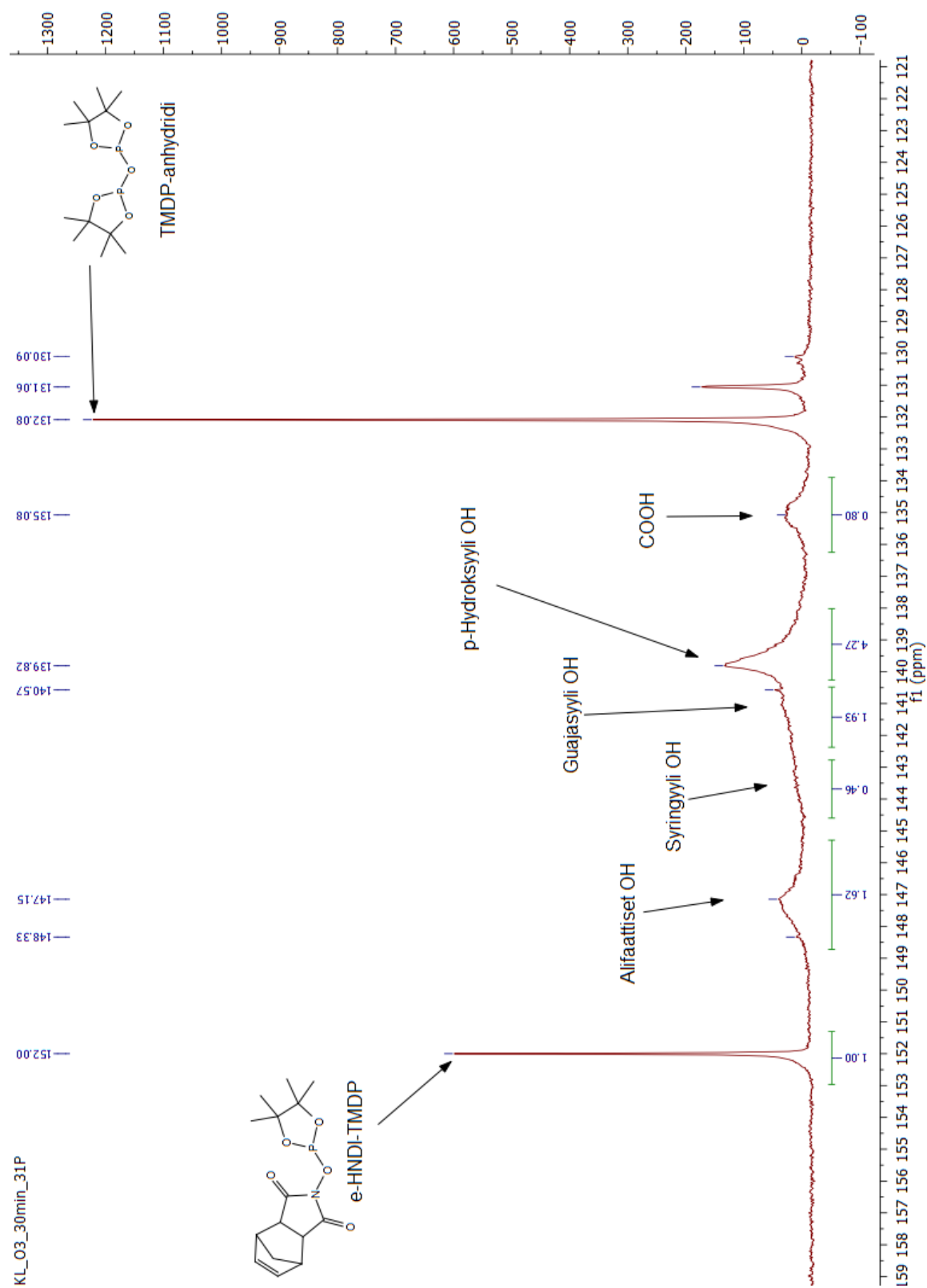


### Liite 7: 15 min otsonoidun ligniiniin $^{31}\text{P}$ -NMR spektri





**Liite 8:** 30 min otsonoidun ligniinin  $^{31}\text{P}$ -NMR spektri



**Liite 9:** 60 min otsonoidun ligniinin  $^{31}\text{P}$ -NMR spektri

